



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne

Author: Marek Matussek

Citation style: Matussek Marek. (2019). Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości fotofizyczne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii

Praca doktorska

**Luminescencyjne układy z wyróżnionym motywem
fluorenylowym oraz karbazylowym: synteza i właściwości
fotofizyczne**

Marek Matussek

Promotor
Prof. zw. dr hab. inż. Stanisław Krompiec

Katowice 2019

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, Panu prof. zw. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi za wszelką pomoc, opiekę oraz cenne uwagi, które pozwoliły na pomyślne zakończenie pracy. Dziękuję także za wsparcie i możliwość rozwoju naukowego.

Pani prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak oraz jej Zespołowi Badawczemu, chciałem podziękować za przebadanie wybranych związków pod kątem luminoforów w prototypach diod OLED.

Panu dr hab. prof. UŚ Janowi Grzegorzowi Małeckiemu składam podziękowania za wykonanie obliczeń metodą DFT oraz pomiary rentgenostrukturalne.

Pragnę podziękować także dr Sławomirowi Maślance za wykonanie szeregu analiz termogravimetrycznych.

Dziękuję również mojej narzeczonej, Agnieszce Jędrzejowskiej za motywujący optymizm, udzielenie wielu cennych wskazówek oraz za wykonanie licznych analiz metodą DSC.

Rodzicom, siostrze i przyjaciołom za wsparcie i wiarę.

Spis treści

Wykaz skrótów	7
Streszczenie	10
Abstract	12
1. Cel i zakres pracy	13
2. Część literaturowa	15
2.1. Organiczna elektronika jako źródło inspiracji w poszukiwaniu nowych związków o oczekiwanych właściwościach	15
2.1.1. Organiczna dioda elektroluminescencyjna – nowatorskie źródło światła.....	16
2.1.1.1 Rozwój struktury wielowarstwowej organicznych diod elektroluminescencyjnych	16
2.1.1.2 Emisja światła za pomocą organicznej diody elektroluminescencyjnej – podstawy działania	18
2.1.1.3 Związki organiczne projektowane na potrzeby diod OLED	20
2.2. Fluoren oraz karbazol w kontekście związków stosowanych w syntezie materiałów na potrzeby organicznej elektroniki	23
2.2.1. Modyfikacja struktury fluorenu lub karbazolu w oparciu o reakcje halogenowania i alkirowania	25
2.2.2. Potencjał aplikacyjny układów organicznych zawierających motyw fluorenylowy lub karbazylowy	35
2.3. Antracen – właściwości oraz potencjał aplikacyjny w obszarze współczesnej elektroniki i medycyny	38
2.4. Perylenodiimidy oraz ich pochodne w kontekście materiałów molekularnych o szerokim spektrum zastosowań aplikacyjnych.....	40
2.4.1. Otrzymywanie oraz modyfikacja strukturalna jednostki PDI	42
2.4.2. Zastosowania praktyczne oraz potencjalne PDI i ich pochodnych	44
2.5. Reakcja sprzęgania Sonogashiry – podstawowe informacje	46
2.5.1. Wprowadzenie	46
2.5.2. Źródło palladu w reakcjach sprzęgania Sonogashiry	50
2.5.3. Mechanizm reakcji sprzęgania Sonogashiry (z udziałem i bez udziału kokatalizatora miedziowego).....	50
2.5.4. Pochodne acetyleny jako uniwersalna klasa związków o rozległym spektrum zastosowań.....	54
3. Część badawcza	58
3.1. Wprowadzenie	58

3.2. Wpływ mostka acetylenowego na efektywność sprzężenia pomiędzy łączonymi domenami (hetero)aryłowymi – etap <i>chemistry in silico</i>	58
3.3. Synteza prekursorów oraz molekularnych materiałów docelowych zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy	61
3.3.1. Wstęp	61
3.3.2. Synteza prekursorów: halogenowe pochodne fluorenu oraz karbazolu	62
3.3.3. Synteza alkilowanych halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu	63
3.3.4. Synteza halogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu z N-donorowymi motywami: karbazylowym lub N,N-difenyloaminowym	64
3.3.5. Dwuetapowa droga syntezy bromowanej pochodnej perylenodiimidu	68
3.3.6. Reakcje bromowania prekursorów związków docelowych zawierających motyw antracenu oraz perylenu	72
3.3.7. Synteza trzeciorzędowych aromatycznych amin zawierających motyw antracenu lub perylenu	73
3.3.8. Synteza trimetylosililoetynowych pochodnych (hetero)arenów w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry	75
3.3.9. Synteza etynyłowych pochodnych wybranych (hetero)arenów w oparciu o reakcję desililowania	85
3.3.10. Synteza symetrycznych pochodnych acetylenu w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry – pierwsza grupa związków docelowych	88
3.3.11. Propozycja mechanizmu sprzęgania Sonogashiry w wersji <i>one-pot</i> (z desililowaniem <i>in-situ</i> i następczym sprzęganiem)	93
3.3.12. Synteza symetrycznych pochodnych 1,3-butadiynu w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry – druga grupa związków docelowych	96
3.3.13. Pochodne antracenu niesymetrycznie podstawione motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – trzecia grupa związków docelowych	100
3.3.14. Synteza układów donorowych oraz donorowo-akceptorowych zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy – czwarta grupa związków docelowych	101
3.3.15. Symetryczne pochodne antracenu dipodstawione rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – piąta grupa związków docelowych	103
3.3.16. Pochodne N,N-ditolilo-N-(antracen-9-ylo)aminy zawierające rozbudowane motywy fluorenu i/lub karbazolu – szósta grupa związków docelowych	104
3.3.17. Pochodne perylenu połączone za pomocą mostka acetylenowego z układami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – siódma grupa związków docelowych	107
3.3.18. Pochodne PDI połączone poprzez wiązanie potrójne z rozbudowanymi motywami fluorenu (karbazolu) – ósma grupa związków docelowych	108

3.4. Właściwości termiczne wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych.....	110
3.4.1. Wstęp.....	110
3.4.2. Właściwości termiczne wybranych półproduktów.....	111
3.4.3. Właściwości termiczne związków docelowych	113
3.5. Właściwości optyczne wybranych półproduktów i wszystkich związków docelowych.....	125
3.5.1. Wstęp.....	125
3.5.2. Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne wybranych półproduktów	126
3.5.3. Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne związków docelowych.....	131
3.5.4. Przesunięcie Stokesa dla otrzymanych związków docelowych	144
4. Część eksperymentalna	147
4.1. Odczynniki i rozpuszczalniki.....	147
4.2. Aparatura pomiarowa oraz techniki eksperymentalne.....	148
4.3. Syntezy jodo- oraz bromo- pochodnych fluorenu i karbazolu.....	150
4.4. Reakcje C- lub N-alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego.....	153
4.4.1. Reakcje C-alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu	153
4.4.2. Reakcje N-alkilowania halogenopochodnych karbazolu	156
4.5. Syntezy halogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu z heteroaryłowymi motywami N-donorowymi	158
4.5.1. Synteza pochodnych fluorenu z motywem N,N-difenyloaminowym – reakcja aminowania Buchwalda-Hartwiga	159
4.5.2. Synteza pochodnych fluorenu i karbazolu z motywem N-karbazyłowym – reakcja kondensacji Ullmanna.....	160
4.6. Reakcja imidyzacji dibezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego	163
4.7. Reakcje bromowania antracenu, perylenu, PDI i ich pochodnych z N-donorowymi motywami N,N-di(alkiloarylo)aminowymi.....	164
4.8. Synteza pochodnych antracenu oraz perylenu z motywami N,N-di(alkiloarylo)aminowymi – aminowanie Buchwalda-Hartwiga	168
4.9. Synteza etynyloarenów oraz etynyloheteroarenów w oparciu o krzyżową reakcję sprzęgania Sonogashiry z udziałem trimetylosililoacetyleny.....	170
4.9.1. Synteza zabezpieczonych grupą TMS etynyłowych pochodnych arenów i heteroarenów w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry.....	170
4.9.2. Synteza etynyłowych pochodnych arenów i heteroarenów w oparciu o reakcję desililowania.....	177

4.10. Synteza 1,2-dipodstawionych pochodnych acetyleny zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy.....	181
4.11. Synteza 1,4-dipodstawionych pochodnych 1,3-butadienu zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy.....	184
4.12. Synteza fluorenylowych i karbazylowych układów zawierających motyw o charakterze donorowym lub akceptorowym.....	187
4.13. Synteza symetrycznych dipodstawionych pochodnych antracenu z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoreny i/lub karbazol	193
4.14. Synteza pochodnych N,N-di(p-tolilo)-N-(antracen-9-ylo)aminy z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoreny i/lub karbazol	195
4.15. Synteza pochodnych perylenu połączonych poprzez wiązanie potrójne z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoreny i/lub karbazol	198
4.16. Synteza pochodnych PDI połączonych poprzez wiązanie potrójne z motywami fluorenylowymi oraz motywem N-oktylokarbazylowym	201
4.17. Synteza pochodnej 2,2'-bifluoreny na potrzeby etapu <i>chemistry in silico</i>	205
4.18. Synteza katalizatorów stosowanych do reakcji sprzęgania Sonogashiry	207
5. Podsumowanie i wnioski	209
6. Wykaz osiągnięć naukowych	215
7. Spis cytowanej literatury	220

Wykaz skrótów

OLED	organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
SM-OLED	organiczna dioda elektroluminescencyjna zawierająca małowcząsteczkowy związek (emiter) w warstwie aktywnej (ang. <i>Small Molecule Organic Light-Emitting Diode</i>)
PH-OLED	fosforescencyjna organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode</i>)
P-OLED	polimerowa organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Polymer Organic Light-Emitting Diode</i>)
OPV	organiczna fotowoltaika (ang. <i>Organic Photovoltaic</i>)
OSC	organiczne ogniwo słoneczne (ang. <i>Organic Solar Cell</i>)
OFET	organiczny tranzystor polowy (ang. <i>Organic Field-Effect Transistor</i>)
NLO	optyka nieliniowa (ang. <i>Nonlinear Optics</i>)
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
HIL	warstwa wstrzykująca dziury elektronowe (ang. <i>hole injection layer</i>)
EIL	warstwa wstrzykująca elektrony (ang. <i>electron injection layer</i>)
HTL	warstwa transportująca dziury elektronowe (ang. <i>hole transport layer</i>)
ETL	warstwa transportująca elektrony (ang. <i>electron transport layer</i>)
Alq₃	tris(8-hydroksychinolino)glin (ang. <i>tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium</i>)
PPV	polifenylenowinylen (ang. <i>polyphenylene vinylene</i>)
DMSO	dimetylosulfotlenek (ang. <i>dimethyl sulfoxide</i>)
THF	tetrahydrofuran (ang. <i>tetrahydrofuran</i>)
TEA	trietyloamina (ang. <i>triethylamine</i>)
DCM	dichlorometan (ang. <i>dichloromethane</i>)
DMF	dimetyloformamid (ang. <i>dimethylformamide</i>)
o-DCB	orto-dichlorobenzen (ang. <i>ortho-dichlorobenzene</i>)
DMA	dimetyloacetamid (ang. <i>dimethylacetamide</i>)
PC	węglan propylenu (ang. <i>propylene carbonate</i>)
NMP	N-metylopirolidon (ang. <i>N-methyl-2-pyrrolidone</i>)
rfx	ogrzewanie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (ang. <i>reflux</i>)

<i>r.t.</i>	temperatura pokojowa (ang. <i>room temperature</i>)
<i>E_{ea}</i>	energia powinowactwa elektronowego (ang. <i>energy of electron affinity</i>)
<i>eq</i>	równoważnik (ekwiwalent) molowy (ang. <i>equivalent</i>)
<i>P(o-tol)₃</i>	tri(<i>orto</i> -tolilo)fosfina (ang. <i>tri(ortho-tolyl)phosphine</i>)
<i>P(t-Bu)₃</i>	tri(<i>tert</i> -butylo)fosfina (ang. <i>tri(tert-butyl)phosphine</i>)
<i>dppf</i>	1,1'-Bis(difenylofosfino)ferrocen (ang. <i>1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene</i>)
<i>NBS</i>	N-bromosukcynoimid (ang. <i>N-Bromosuccinimide</i>)
<i>NIS</i>	N-jodosukcynoimid (ang. <i>N-iodosuccinimide</i>)
<i>DBDMH</i>	1,3-dibromo-5,5-dimetylohydantoina (ang. <i>1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin</i>)
<i>DIDMH</i>	1,3-dijodo-5,5-dimetylohydantoina (ang. <i>1,3-diiodo-5,5-dimethylhydantoin</i>)
<i>TIG</i>	tetrajodoglikoluryl (ang. <i>2,4,6,8-tetraiodo-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione; tetraiodoglycoluril</i>)
<i>SQTB</i>	tribromek chinoliny osadzony na nośniku krzemionkowym (ang. <i>silica-supported quinolinium tribromide</i>)
<i>BTMA-ICl₂</i>	benzylotrimetyloamoniowy dichlorojodek (ang. <i>benzyltrimethylammonium dichloroiodate</i>)
<i>IPy₂BF₄</i>	tetrafluoroboran bis(pirydyna)jodoniowy (ang. <i>bis(pyridine)iodonium tetrafluoroborate</i>)
<i>TfOH</i>	kwask trifluorometanosulfonowy (ang. <i>trifluoromethanesulfonic acid</i>)
<i>PTC</i>	kataliza przeniesienia międzyfazowego (ang. <i>Phase-Transfer Catalysis</i>)
<i>TBAI</i>	jodek tetrabutyloamoniowy (ang. <i>tetra-n-butylammonium iodide</i>)
<i>TBAB</i>	bromek tetrabutyloamoniowy (ang. <i>tetra-n-butylammonium bromide</i>)
<i>TBAF</i>	fluorek tetrabutyloamoniowy (ang. <i>tetra-n-butylammonium fluoride</i>)
<i>TMSA</i>	trimetylosililoacetylen (ang. <i>trimethylsilylacetylene</i>)
<i>BTMSA</i>	1,2-bis(trimetylosililo)acetylen (ang. <i>bis(trimethylsilyl)acetylene</i>)
<i>PDI</i>	diimid kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (ang. <i>perylene diimide</i>)
<i>PTCDA</i>	dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (ang. <i>perylene-tetracarboxylic dianhydride</i>)
<i>TLC</i>	chromatografia cienkowarstwowa (ang. <i>Thin Layer Chromatography</i>)
<i>NMR</i>	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
<i>HRMS</i>	wysokorozdzielcza spektrometria mas (ang. <i>High Resolution Mass Spectrometry</i>)

<i>ESI</i>	technika jonizacji cząsteczek poprzez elektrorozpylanie (ang. <i>Electrospray Ionization</i>)
<i>DSC</i>	skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
<i>TGA</i>	analiza termograwimetryczna (ang. <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

Streszczenie

Dynamiczny postęp technologiczny – będący nieodłącznym elementem rozwijającego się społeczeństwa – stanowi swego rodzaju siłę napędową w nieustannym poszukiwaniu nowych, innowacyjnych materiałów mogących z powodzeniem sprostać stale rosnącym wymaganiom kreowanym w świecie współczesnej elektroniki korzystającej z dobrodziejstwa związków organicznych.

Możliwość dokonywania szeregu modyfikacji strukturalnych w obrębie licznej grupy znanych motywów organicznych o wysoce zróżnicowanej strukturze elektronowej, sprawia że technologia bazująca na organicznych związkach elektroaktywnych, określana mianem organicznej elektroniki, jest bezkonkurencyjna gdy mowa o tworzeniu funkcjonalnych materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizyko-chemicznych (optycznych, elektrycznych, magnetycznych, innych).

Konstruowane współcześnie podzespoły elektroniczne oparte na małowartościowych lub polimerowych elektroaktywnych materiałach organicznych, stają się wyraźną konkurencją w stosunku do wydającej się odchodzić w cień technologii bazującej na nieorganicznych półprzewodnikach (głównie krzemowym). Obserwowany obecnie trend jest w zdecydowanej mierze spowodowany oczekiwaniami stawianymi wobec elektroniki XXI wieku, w tym zwłaszcza znaczącej miniaturyzacji, elastyczności (nadawaniu dowolnej formy), określonego stopniu transparentności a także podwyższonych parametrach wydajności i jakości nowo pozyskiwanych urządzeń elektronicznych.

Jednakże, jak w przypadku każdej rozwijanej technologii, także i organiczna elektronika pomimo wielu płynących z niej korzyści i komercyjnego wdrożenia szeregu organicznych podzespołów (OLED, OPV, OFET) nie jest pozbawiona wad. Zasadniczym problemem niezmiennie pozostającym do rozwiązania w opisywanej technologii jest szeroko rozumiana stabilność warstw organicznych (morfologiczna, elektrochemiczna, termiczna, optyczna czy środowiskowa). W poruszanej kwestii, parametrami stale oczekującymi poprawy są również niska sprawność i energooszczędności konstruowanych urządzeń. Sprawia to że dalsze badania w omawianym zakresie są nadal aktualne i wymagają kontynuacji poszukiwań (w oparciu o projektowanie a następnie syntezę), nowych organicznych związków molekularnych lub polimerowych o udoskonalonych parametrach eksploatacyjnych.

Spośród licznej grupy znanych motywów organicznych fluoren i karbazol stanowią interesujące układy aromatyczne, chętnie wykorzystywane podczas syntezy zarówno

molekularnych jak i polimerowych materiałów luminescencyjnych. Przyczyną zainteresowania środowiska badawczego pochodnymi zawierającymi motyw fluorenylowy oraz karbazylowy są godne uwagi właściwości fizyko-chemiczne opisywanych związków, w tym zwłaszcza optyczne oraz termiczne, a także stosunkowo duża łatwość modyfikowania jednostki fluorenu i karbazolu w kierunku zaprojektowanych materiałów o oczekiwanych właściwościach.

Niniejsza praca dotyczy syntezy i określenia wybranych właściwości fotofizycznych nowych luminescencyjnych materiałów molekularnych zawierających motyw(y) fluorenylowy i/lub karbazylowy.

Abstract

Dynamic technological progress – being an inherent element of the developing society – is a kind of driving force in case of the search for new, innovative materials that are able to successfully cope with the ever-growing requirements created in the world of modern electronics.

The possibility of making series of structural modifications within a large group of known organic motifs makes the organic electronics (based on organic electroactive compounds) an unrivalled method when talking about the creation of functional materials with strictly defined physical and chemical properties (optical, electrical, magnetic and other).

Nowadays, constructed electronic components, based on low molecular weight or polymeric electroactive organic materials, become a clear competition in relation to technology based on inorganic semiconductors (mainly silicon). The current trend is definitely caused by the expectations of XXI century electronics. Especially significant miniaturization, flexibility (forming any shape), a certain degree of transparency as well as increased performance and quality parameters of newly created electronic devices.

However, organic electronics, despite many benefits and the commercial implementation of numerous of organic components (OLED, OPV, OFET) is not without disadvantages. The fundamental problem invariably remaining to be solved in the described technology is the broadly understood stability of organic layers (morphological, electrochemical, thermal, optical or environmental). In the discussed issue, the parameters that constantly require improvement are also the low-efficiency and low energy-saving of the constructed devices. It means that further research is still ongoing (based on the designing and then synthesis) and the continuation of search for new organic molecular or polymer compounds with improved utilization parameters is required.

Among the numerous group of well-known organic motifs, fluorene and carbazole are interesting aromatic systems, which are readily used in the synthesis of both molecular and polymeric luminescent materials. The reason of the interest of the researchers in derivatives containing the fluorene and carbazole motifs are noteworthy physico-chemical properties of the described compounds, including in particular optical and thermal ones, as well as the relatively easy to modify the fluorene and carbazole motif towards the designed materials with the expected properties.

This work concerns the synthesis and determination of selected photophysical properties of new luminescent molecular materials containing fluorene and/or carbazole motif(s).

1. Cel i zakres pracy

Tematyka badawcza niniejszej rozprawy doktorskiej mieści się w jednym z głównych obszarów badawczych Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Jest to tematyka wielowątkowa, zawierająca w sobie elementy chemii i syntezy organicznej, katalizy homo- i heterogenicznej, chemii koordynacyjnej i metaloorganicznej, nauki o materiałach – w szczególności tych dedykowanych organicznej elektronice. Tematyka ta wymaga współpracy specjalistów z wyżej wymienionych obszarów nauki i technologii, w tym w szczególności zajmujących się syntezą organiczną i materiałami dedykowanymi organicznej elektronice.

Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza molekularnych materiałów luminescencyjnych zawierających w swej strukturze motyw(y) fluorenu i/lub karbazolu o oczekiwanych właściwościach optycznych i termicznych, zaprojektowanych z myślą potencjalnego zastosowania ich jako luminoforów w technologii diod OLED. Obiekt badań stanowią układy, w których poszczególne motywy strukturalne są łączone między sobą za pomocą wiązań potrójnych w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry. Zaletą wprowadzania mostków acetylenowych (lub niekiedy 1,3-butadiyn-1,4-dyilowych) między łączonymi fragmentami jest uzyskanie efektywnego π -sprzężenia w molekułę wskutek obniżenia naprężeń sterycznych mających miejsce w przypadku bezpośredniego łączenia pierścieni aromatycznych za pomocą wiązań pojedynczych.

Wobec powyższego zakres pracy obejmował:

- 1) Etap *chemistry in silico* – za pomocą obliczeń DFT należało wykazać, że włączenie spejsera acetylenowego (czy też 1,3-butadiyn-1,4-dyilowego) ma znaczący wpływ na efektywność sprzężenia pomiędzy łączonymi motywami, na możliwość poszerzenia zakresu/obszaru π -sprzężenia – nawet na całą, złożoną molekułę docelową.
- 2) Wybór motywów aromatycznych i heteroaromatycznych, które zostaną następnie połączone ze sobą w złożone struktury docelowe. Należało także wybrać odpowiednie grupy modyfikujące (w strukturze łączonych motywów) – w tym solubilizujące, donorowe, akceptorowe. Realizację tego etapu poprzedzą dogłębne studia literaturowe.
- 3) Syntezę wielu półproduktów, np. halogeno-, dihalogeno-, trimetylosililoetynylo-, etynylo- arenów i heteroarenów, które w kolejnych etapach zostaną wykorzystane do konstrukcji złożonych struktur docelowych. Większość tych syntez zostanie

zrealizowana w oparciu o procedury literaturowe niekiedy do pewnego stopnia zmodyfikowane. Tam gdzie będzie to konieczne zostaną opracowane nowe metody syntezy. Także ten etap prac badawczych poprzedzą studia literaturowe.

- 4) Opracowanie metod syntezy a następnie zsyntezowanie złożonych materiałów molekularnych należących do: symetrycznych i niesymetrycznych dipodstawionych acetylenów, dipodstawionych 1,3-butadiynów. Przewiduje się stosowanie procedur literaturowych jednakże dostosowanych do syntezy złożonych struktur. Kluczowe będzie opracowanie metod oczyszczania produktów bowiem materiały dla organicznej elektroniki musi cechować odpowiednia, najczęściej wysoka czystość.
- 5) Zbadanie właściwości termicznych i optycznych (emisyjnych i absorpcyjnych w roztworze) wszystkich związków docelowych i wybranych półproduktów. Poznanie tych właściwości – szczególnie dla związków docelowych – jest kluczowe do oceny ich przydatności jako materiałów molekularnych dla organicznej elektroniki.
- 6) Dokonanie głębokiej i wszechstronnej analizy uzyskanych wyników pod kątem relacji struktura a właściwości. Uzyskana w ten sposób wiedza pozwoli na selekcję najbardziej obiecujących związków do badań pre-aplikacyjnych oraz umożliwi racjonalne planowanie kolejnych syntez.
- 7) Testowanie przydatności wybranych materiałów docelowych do technologii diod OLED lub (opcjonalnie) technologii ogniw słonecznych (OSC) – we współpracy z zespołem Pani Prof. Ewy Schab-Balcerzak.
- 8) Ochronę patentową rozwiązań innowacyjnych – gdy chodzi o strukturę, metody syntezy oraz właściwości nowych materiałów molekularnych wytworzonych w ramach badań.

Ponadto, gdy chodzi o przedstawione powyżej główne cele pracy i jej zakres to korespondowały one z tematyką dwóch grantów – ORGANOMET, realizowanego w Konsorcjum z kilkoma innymi jednostkami naukowymi oraz OPUS, realizowanego przez zespół, w którym niniejsza praca powstała.

2. Część literaturowa

2.1. Organiczna elektronika jako źródło inspiracji w poszukiwaniu nowych związków o oczekiwanych właściwościach

Obserwowany, dynamiczny rozwój technologiczny, będący konsekwencją postępu cywilizacyjnego, to doskonałe źródło kreowania a następnie wdrażania nowych, innowacyjnych w stosunku do obecnie dostępnych na rynku materiałów o oczekiwanych właściwościach.

Narastające problemy technologiczne, związane między innymi z miniaturyzacją podzespołów elektronicznych, obniżeniem zużycia energii elektrycznej, transparentnością czy elastycznością konstruowanych urządzeń stały się istotą poszukiwań godnych zamienników dotychczas stosowanych materiałów nieorganicznych opartych w głównej mierze na krzemie oraz germanie. Interesującym substytutem okazało się ogromne, wręcz niewyczerpywalne złożo dostępnych związków organicznych, których nadrzędną zaletą, w przeciwieństwie do swych nieorganicznych odpowiedników (zawierających krzemowy półprzewodnik), jest szeroki zakres modyfikacji strukturalnych prowadzących do układów o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizyko-chemicznych (optycznych, elektrycznych, magnetycznych, innych).

Projektowane obecnie materiały funkcjonalne oparte na związkach organicznych stanowią wysoce perspektywiczną technologię, która z każdym rokiem poszerza swe wpływy ze sprzedaży niemal na całym świecie, zrzeszając tym samym coraz większą ilość potencjalnych konsumentów. Nowatorskie źródła światła emitowanego przy pomocy organicznych diod elektroluminescencyjnych (ang. *Organic Light-Emitting Diodes*; *OLEDs*), innowacyjne źródła energii elektrycznej pozyskiwanej za pomocą organicznych ogniw słonecznych (ang. *Organic Solar Cells*; *OSCs*), czy ultra-cienkie organiczne tranzystory polowe (ang. *Organic Field-Effect Transistors*; *OFETs*) znacząco zmniejszające rozmiary tworzonych układów elektronicznych, to tylko kilka kluczowych przykładów współczesnych zastosowań związków organicznych w obszarze dynamicznie rozwijającej się elektroniki XXI wieku.

Otrzymywane przez chemików syntetyków materiały organiczne predestynowane do zastosowań w obrębie organicznej elektroniki, odznaczające się coraz lepszymi parametrami eksploatacyjnymi oraz wydłużoną żywotnością w stosunku do swych pierwowzorów, są efektem wieloletnich badań, odkryć i udoskonaleń. Pierwsze doniesienie na temat przewodnictwa elektrycznego organicznego związku (polianiliny), opisane w 1862 roku przez Henry'ego Letheby'ego oraz zaobserwowanie w roku 1953 zjawiska elektroluminescencji dla

oranżu akrydyny [1] i niespełna 10 lat później dla kryształów antracenu [2], zyskały miano przełomowych w aspekcie elektroniki opartej na związkach organicznych, tworząc solidne fundamenty dla dalszych badań w opisywanej dziedzinie nauki. Za sprawą intensyfikacji badań w kierunku praktycznego wykorzystania opisywanych właściwości fotofizycznych organicznych związków, w roku 1987 zespół badawczy C. W. Tang'a i S. A. VanSlyke'a na łamach czasopisma *Applied Physics Letters* opublikował pierwszy artykuł dotyczący skonstruowania organicznej diody elektroluminescencyjnej [3]. Tym samym należy uznać tych naukowców za pionierów w dziedzinie technologii OLEDs. W odniesieniu do organicznych ogniw słonecznych, znaczny oddźwięk w środowisku badaczy, potęgujący rozwój w dziedzinie fotowoltaiki, przypisuje się grupie D. Kearnsa i M. Calvina za badania nad efektem fotowoltaicznym z wykorzystaniem ftalocyjaniny magnezu [4]. Natomiast za pomysłodawców współcześnie otrzymywanych organicznych tranzystorów polowych uznaje się badaczy H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando [5] oraz zespół badawczy G. Horowitz'a [6,7].

2.1.1. Organiczna dioda elektroluminescencyjna – nowatorskie źródło światła

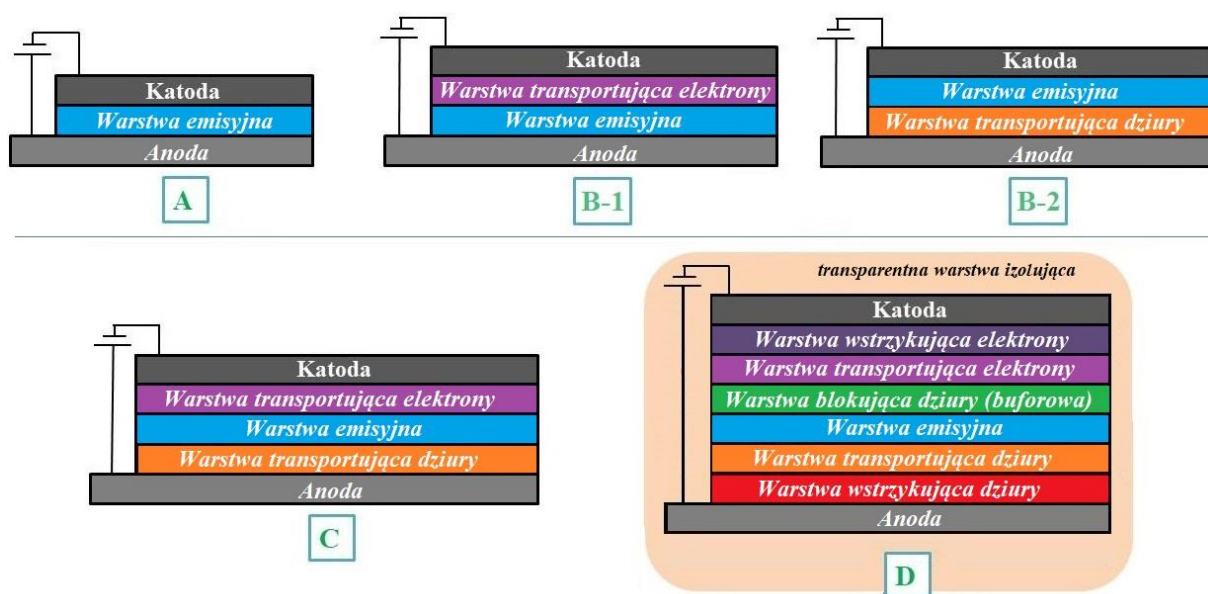
Organiczną diodę elektroluminescencyjną (OLED) w najprostszym ujęciu zdefiniować można jako optoelektroniczny układ, w którym warstwą luminescencyjną jest związek organiczny (lub metaloorganiczny), emitujący światło pod wpływem przyłożonej z zewnątrz różnicy potencjału elektrycznego (napięcia).

Od czasu skonstruowania pierwszego prototypu OLED [3] upłynęły niespełna 32 lata. W tym czasie opisywana technologia, z uwagi na szerokie możliwości komercyjnego zastosowania, została znacznie ulepszona i wdrożona w wielu gałęziach przemysłu elektronicznego, w tym zwłaszcza w szerokiej gamie wyświetlaczy (telefony komórkowe, telewizory, laptopy, kamery cyfrowe). Rosnące wymagania w stosunku do obecnie dostępnej na rynku technologii wyświetlaczy, w tym dynamicznie kształtujący się trend na urządzenia o niskim zużyciu energii, realistycznym odwzorowaniu barw, dynamicznie wyświetlanym obrazie, wydłużonej żywotności, możliwości nadania dowolnego kształtu (elastyczności) oraz właściwej – w stosunku do pełnionej funkcji – transparentności, są silnym bodźcem w poszukiwaniach nowych organicznych materiałów mogących sprostać stawianym technicznym oraz eksploatacyjnym wymaganiom.

2.1.1.1 Rozwój struktury wielowarstwowej organicznych diod elektroluminescencyjnych

Pierwsze prototypy diod OLED (bazujące na cienkich kryształach związków organicznych) charakteryzowały się niską wydajnością konwersji energii elektrycznej na

emisję światła, gdyż dostarczanie ładunków do wnętrza diody wiązało się z koniecznością stosowania wysokich napięć [8]. Fakt ten jest bezpośrednio związany z brakiem obecności swobodnych nośników ładunków elektrycznych w związkach organicznych (krystalicznych jak i amorficznych). Aby sprawić zatem by mogły one przewodzić prąd elektryczny i wykazywać zjawisko elektroluminescencji, konieczne jest doprowadzanie do nich elektronów lub odprowadzanie ich na zewnątrz (wytwarzając tym samym dziury elektronowe). Stosunkowo mała efektywność pracy pierwotnie konstruowanych OLED'ów skoncentrowała zatem uwagę badaczy na cienkich warstwach związków organicznych, które odznaczają się znacznie lepszą mobilnością ładunków elektrycznych i poprzez to łatwiej mogą przewodzić prąd. Diody OLED zbudowane w oparciu o organiczne struktury wielowarstwowe (pełniące ściśle zdefiniowaną rolę) zyskały miano kluczowych w aspekcie istotnego obniżenia napięcia wymaganego do prawidłowej pracy przy jednoczesnym wzroście efektywności oraz żywotności [3]. Rozwój struktury współczesnej, wielowarstwowej organicznej diody elektroluminescencyjnej przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Rozwój struktury warstwowej diod OLED [9,10].

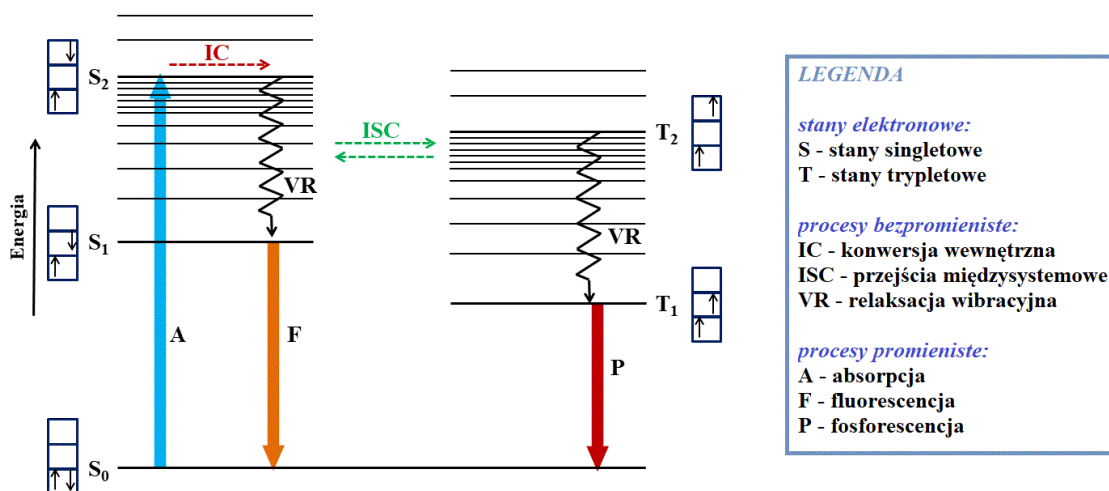
Pierwsze, jednowarstwowe diody OLED (wzór A, rysunek 1) były wykonane z pojedynczej warstwy organicznej umieszczonej pomiędzy dwiema elektrodami (anodą oraz katodą). Dioda o tego typu konstrukcji była mało efektywna, gdyż warstwa organiczna poza posiadaniem wysokiej wydajności kwantowej luminescencji, charakteryzować musiała się także dobrą mobilnością ładunków (dziur oraz elektronów). Trudność w znalezieniu układu organicznego spełniającego powyższe warunki powodowała niską wydajność konwersji

energii elektrycznej na światło oraz krótką żywotność urządzenia (a dokładniej warstwy emisyjnej). Dalsze badania nad optymalizacją sprawności organicznych diod doprowadziły do opracowania dwuwarstwowych OLED [3], w których to, pomiędzy elektrodami znajdują się umieszczone w odpowiedniej kolejności dwie warstwy organiczne, przy czym jedna stanowi materiał luminescencyjny (warstwa emisyjna), z kolei druga, materiał transportujący elektrony (wzór B-1) lub dziury (wzór B-2). W tym przypadku warstwa emisyjna poza efektywną luminescencją, musi stanowić również medium efektywnie przenoszące odpowiednio dziury (B-1) lub elektrony (B-2). Alternatywnym rozwiązaniem, stanowiącym wzorec dla obecnie produkowanych diod OLED, jest konstrukcja trójwarstwowa (wzór C), posiadająca poza organiczną warstwą emisyjną, warstwy transportujące odpowiednio dziury oraz elektrony [11,12]. Ponieważ w opisywanej strukturze diody obecne są warstwy organiczne ułatwiające transport ładunków do warstwy emisyjnej, sam materiał luminescencyjny nie musi odznaczać się wysokim stopniem mobilności ładunków, stanowiąc jedynie miejsce rekombinacji pary dziura-elektron. Udoskonalonym rozwiązaniem trójwarstwowej organicznej diody elektroluminescencyjnej, jest wielowarstwowa dioda OLED (wzór D) [13-17], w której poza podstawowymi warstwami organicznymi (emisyjną oraz warstwami transportującymi dziury i elektrony), występują także układy pomocnicze, w tym: warstwy dostarczające („wstrzykujące”) ładunki, warstwa buforowa blokująca dziury oraz transparentna warstwa chroniąca przed czynnikami środowiskowymi (wilgocią, czynnikami utleniającymi). Ponadto, organiczne diody o wielowarstwowej strukturze, bardzo często posiadają rozbudowaną warstwę emisyjną, stanowiącą układy typu gość-gospodarz [18,19], w których związek będący emitery światła o danej długości fali (gość) jest rozproszony (stanowiąc jednolite domieszkowanie) w organicznym materiale pełniącym rolę gospodarza o określonej funkcji (przykładowo polegającej na: ograniczeniu dyfuzji ekscytonów powstających we wnętrzu warstwy emisyjnej, modyfikacji wyjściowej barwy światła, zwiększeniu efektywności pracy diody poprzez ograniczanie liczby ekscytonów typu trypletowego w cząsteczce gościa).

2.1.1.2 Emisja światła za pomocą organicznej diody elektroluminescencyjnej – podstawy działania

Diody OLED stanowią układy optoelektroniczne, emitujące światło w wyniku zjawiska elektroluminescencji (fluorescencji lub fosforescencji) z elektronowo wzbudzonego stanu (odpowiednio) singletowego lub trypletowego, generowanego w wyniku rekombinacji pary dziura-elektron [20]. Dioda wykorzystująca fosforescencję celem osiągnięcia wyższej

wewnętrznej efektywności, zwana jest fosforescencyjną organiczną diodą elektroluminescencyjną (ang. *Phosphorescent Organic Light-Emitting diode; PH-OLED*). Mechanizm emisji światła zarówno dla diody OLED jak i PH-OLED jest taki sam, z tą jedyną różnicą, iż w przypadku fosforyzującej diody PH-OLED w warstwie emisyjnej w wyniku wzbudzenia cząsteczek emitera obserwowane są tak zwane przejścia międzysystemowe (ze stanu singletowego do stanu trypletowego), stanowiące swego rodzaju „pułapkę dla wzbudzenia”, efektem czego emisja fotonu jest opóźniona (pojawia się charakterystyczny rodzaj emisji zwany fosforescencją) (rysunek 2).

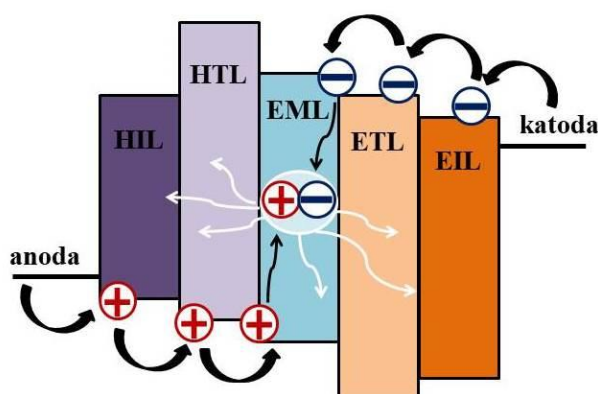


Rysunek 2. Diagram Jabłońskiego przedstawiający wewnątrzcząsteczkowe procesy zachodzące podczas wzbudzenia cząsteczki na skutek absorpcji fotonu [9].

Mechanizm działania diody OLED i generowania przy jej pomocy światła jest zjawiskiem stosunkowo złożonym, na który składa się szereg czynników fizyko-chemicznych.

Po przyłożeniu napięcia do diody OLED następuje wstrzyknięcie ładunków z elektrod (anody i katody) do warstw organicznych. Choć większość materiałów organicznych (jak wcześniej wspomniano), stanowi słabe przewodniki, to za sprawą konstrukcji diod OLED, składających się z cienkich warstw organicznych (rzędu około 100 nm), gęstość prądu w ich wnętrzu jest wysoka (nawet rzędu 1 A/cm^2). Przez poszczególne warstwy organiczne odbywa się zatem transport ładunków, polegający na przekazywaniu elektronów i dziur pomiędzy sąsiadującymi organicznymi cząsteczkami. W momencie spolaryzowania złącza w kierunku przewodzenia, elektrony przemieszczają się w kierunku anody przez orbitale LUMO cząsteczek, a dziury w kierunku katody poprzez orbitale HOMO cząsteczek. Spotykające się ze sobą w warstwie emisyjnej pary dziura-elektron (a w zasadzie kationorodnik

i anionorodnik) rekombinują, generując stan wzbudzony zwany ekscytonem. Promienista dezaktywacja ekscytonów w kolejnym akcie, prowadzi do emisji fotonów o określonej długości fali. Barwa światła zależy od rodzaju związku zastosowanego jako medium emitującego w warstwie emisyjnej diody OLED, a dokładniej ujmując, zależy od różnicy energii pomiędzy orbitalami granicznymi (HOMO i LUMO) materiału organicznego będącego emiterym [9,10]. W konsekwencji, kolor emisji światła może być modulowany w obszarze całego spektrum widzialnego, poprzez dobór właściwego związku organicznego (emitery) [19]. Ponieważ miejsce rekombinacji ładunków i anihilacji ekscytonu silnie zależy od mobilności ładunków oraz rozkładu pola elektrycznego, w diodach OLED stosowane są dodatkowe warstwy wstrzykujące ładunki (dziury: *HIL*; *Hole Injection Layer*, elektrony: *EIL*; *Electron Injection Layer*), oraz transportujące ładunki (dziury: *HTL*; *Hole Transport Layer*, elektrony: *ETL*; *Electron transport Layer*) do wnętrza warstwy emisyjnej celem zwiększenia wydajności pracy diody [21]. Tworzenie się stanów wzbudzonych wewnątrz wielowarstwowej organicznej diody elektroluminescencyjnej przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Uproszczony mechanizm emisji światła generowanego we wnętrzu diody OLED [9].

2.1.1.3 Związki organiczne projektowane na potrzeby diod OLED

W wyniku dynamicznego rozwoju technologii OLED, szereg grup badawczych na całym świecie angażuje swe siły w opracowanie nowych organicznych materiałów, pozwalających udoskonalić opisywaną technologię oraz wyeliminować niektóre stale towarzyszące jej problemy.

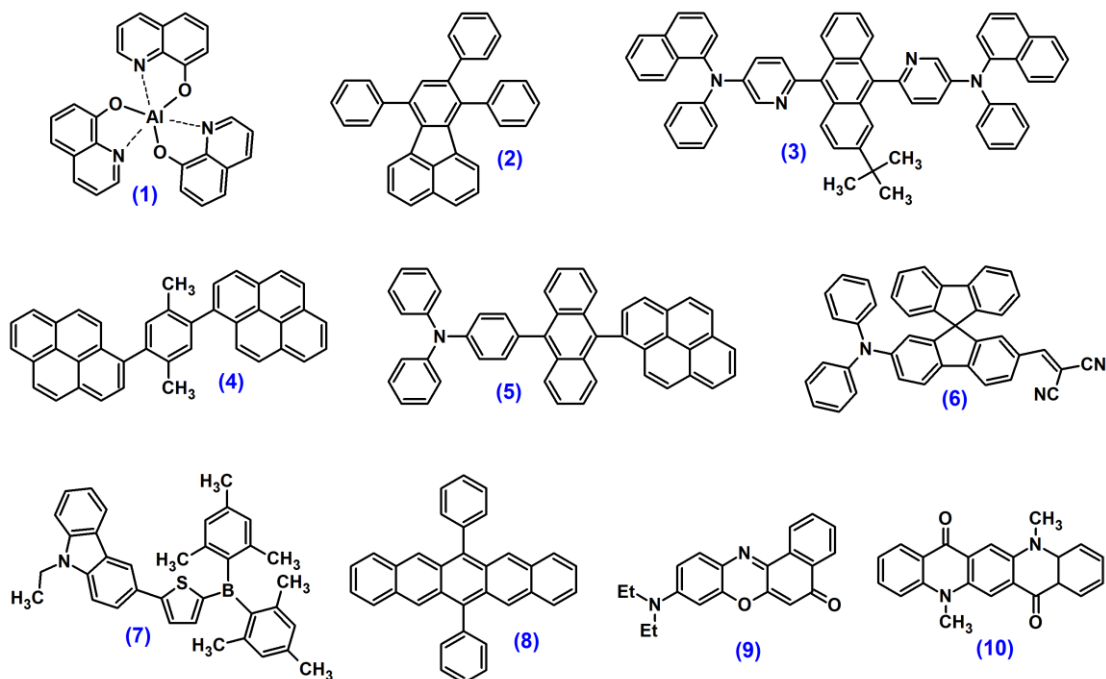
Związki organiczne (a także metaloorganiczne) projektowane pod kątem zastosowań w obszarze opisywanej technologii, powinny spełniać kilka obligatoryjnych kryteriów. Przede wszystkim, jeśli mają pełnić rolę emitery w warstwie emisyjnej (aktywnej), powinny

odznaczać się wysoką wydajnością kwantową luminescencji w stanie stałym (fluorescencji lub fosforescencji), czystością barwy emitowanej podczas wzbudzenia oraz wydłużoną żywotnością w stosunku do zachodzących we wnętrzu diody procesów spowodowanych przepływem ładunku elektrycznego (oznacza to stabilność wobec procesów elektrochemicznych) [22]. W przypadku wykorzystania związków organicznych jako warstw transportujących w diodach OLED, związki te powinny charakteryzować się wysoką mobilnością ładunków (dziur dla warstw *HTL*, elektronów dla warstw *ETL*), blokowaniem przepływu ładunków przeciwnych (elektronów dla warstw *HTL*, dziur dla warstw *ETL*) [23]. Powinny też posiadać dobre właściwości błonotwórcze sprzyjające tworzeniu warstw organicznych o jednolitej strukturze (stabilność morfologiczna) [23]. Ponadto, związki stosowane do budowy diod OLED muszą posiadać stosunkowo wysoką stabilność termiczną, z powodu energii cieplnej wydzielanej podczas pracy diody oraz rozwiązań technologicznych powiązanych z nanoszeniem (napylaniem) kolejnych warstw podczas procesu produkcji.

Emiterami światła w warstwie aktywnej mogą być zarówno związki o małej masie cząsteczkowej (ang. *Small Molecule Organic Light-Emitting Diode*; *SM-OLED*) jak i łańcuchy polimerowe (ang. *Polymer Organic Light-Emitting Diode*; *P-OLED*) [24,25]. Diody OLED oparte zarówno na emiterach małowielkocząsteczkowych jak i polimerach emitują światło w oparciu o ten sam mechanizm (rysunek 3). Istotną różnicą jest jednak długookresowa stabilność polimerowych warstw organicznych w stosunku do warstw tworzonych przy pomocy związków o małej masie cząsteczkowej (żywotność diody). Dodatkowym aspektem jest różnica w procesie produkcji diod SM-OLED i P-OLED. Mianowicie, podczas otrzymywania organicznych diod elektroluminescencyjnych zawierających jako emiter związek o małej masie cząsteczkowej warstwy nanosi się próżniowo (ang. *vacuum deposition*) co znacząco podnosi koszty produkcji (wyspecjalizowana aparatura). W przypadku diod zawierających emiter polimerowy, nie wymaga się próżni, a warstwy organiczne nanoszone są na podłoże z roztworów poprzez tak zwane nakładanie obrotowe (ang. *spin coating*) lub poprzez metodę druku atramentowego (ang. *ink-jet printing*) [26].

Przykłady małowielkocząsteczkowych związków, badanych pod kątem emiterów w warstwach aktywnych diod OLED przedstawia rysunek 4. Na szczególną uwagę spośród niżej zaprezentowanych struktur, zasługuje kompleks glinu **1** (tris(8-hydroksychinolino)glin; Alq_3), będący pierwszym organicznym (jednocześnie także koordynacyjnym) związkiem stanowiącym efektywny emiter światła barwy zielonej w diodzie OLED [3,27]. Poza godną uwagi wydajną luminescencją Alq_3 , opisywana pochodna wykazuje również doskonałe

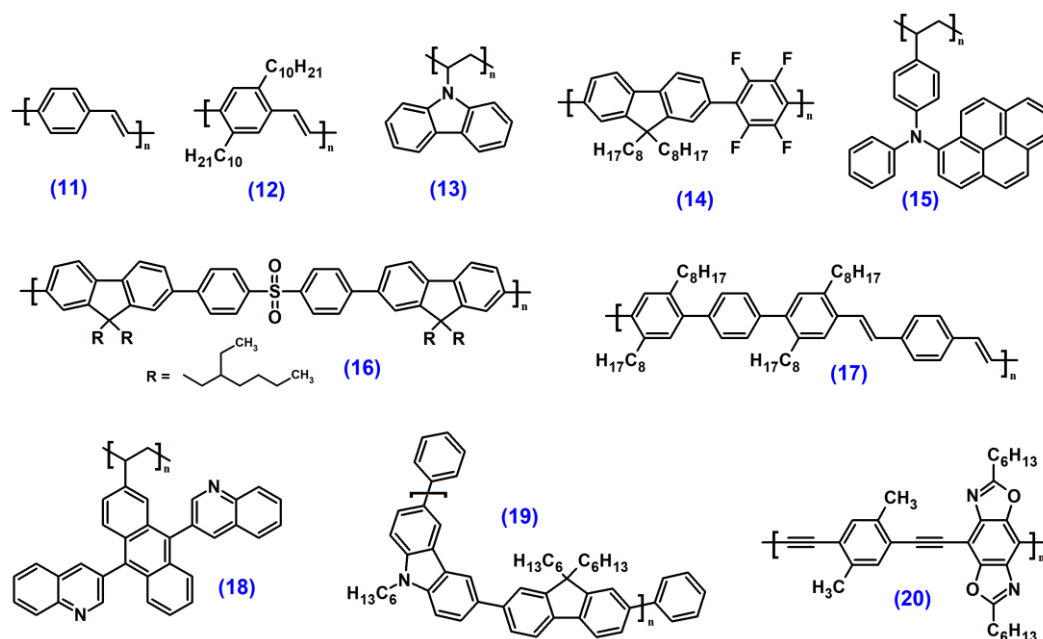
właściwości transportujące ujemne nośniki ładunku (elektrony) [28,29], co w połączeniu z interesującymi właściwościami optycznymi sprawia, iż pochodne Alq_3 w aspekcie materiałów pełniących dwufunkcyjną rolę (emitującą oraz transportującą) cieszą się stale wysokim zainteresowaniem [30-32]. Związki zaprezentowane na rysunku 4, to emitery światła o różnych długościach fali. Pochodne **1** oraz **10** to przykłady emiterów światła barwy zielonej [33,34], związki **6**, **8** i **9** emitują światło w zakresie fal czerwonych [35-37], z kolei związki **2**, **3**, **4**, **5** oraz **7** są źródłem światła koloru niebieskiego [38-42].



Rysunek 4. Przykłady małowartościowych związków stosowanych jako warstwy emisyjne (lub układy domieszujące do warstw emisyjnych) w diodach SM-OLED [33-42].

Przykłady jednostek monomerycznych tworzących polimery testowane jako warstwy emisyjne w diodach P-OLED przedstawia rysunek 5. Pierwszym polimerem przebadanym pod kątem emitera dla polimerowej diody OLED był związek **11** (polifenylenowinylen; PPV) [43,44]. Przy pomocy tego polimeru badacze skonstruowali diodę emitującą (pod wpływem przyłożonego napięcia rzędu 15V) światło barwy żółto-zielonej. Choć dioda z PPV odznaczała się niską wydajnością ($\sim 0,05\%$) a sam polimer był trudno przetwarzalny [26], badania nad wykorzystaniem organicznych polimerów jako emiterów w warstwach aktywnych są intensywnie rozwijane ze względu na możliwość produkcji przy ich wykorzystaniu elastycznych wyświetlaczy. W przypadku diod opartych na organicznych polimerach, jako emitery testowane są zarówno polimery skoniugowane, zawierające układy wiązań sprzężonych w łańcuchu głównym, w których za emisję światła odpowiada cały

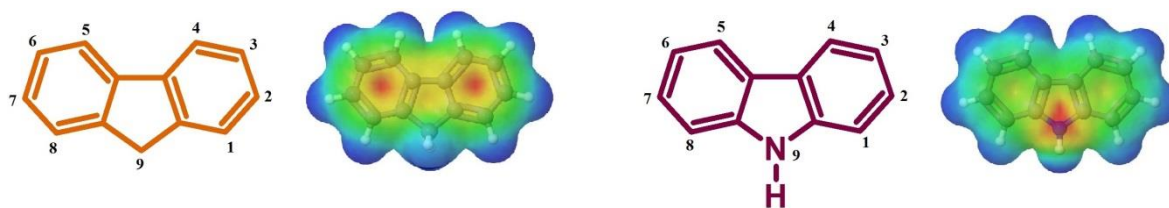
łańcuch polimeru (związki **11**, **12**, **14**, **16**, **17**, **19** oraz **20** na rysunku 5) [44-50], jak i polimery niesprężone, zawierające w łańcuchach bocznych elektroaktywne jednostki odpowiadające za właściwości fotofizyczne, w tym za emisję światła wywołaną przepływem ładunku elektrycznego (związki **13**, **15** oraz **18** na rysunku 5) [51-53]. Podobnie jak w przypadku małowielopiętrowych emiterów, polimerowe układy mogą stanowić źródło światła odpowiadające barwie w szerokim zakresie spektrum widzialnego (od barwy głęboko niebieskiej [54] po czerwoną [55]).



Rysunek 5. Przykłady sprężonych oraz niesprężonych polimerów stosowanych jako warstwy emisyjne w diodach P-OLED [44-53].

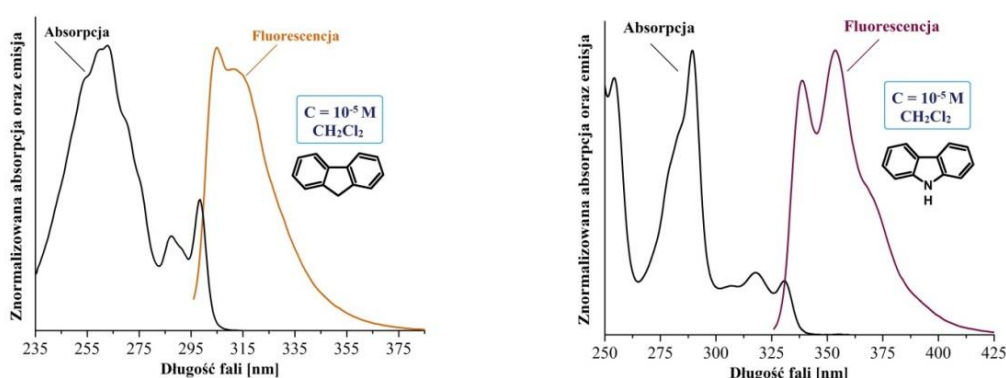
2.2. Fluoren oraz karbazol w kontekście związków stosowanych w syntezie materiałów na potrzeby organicznej elektroniki

Fluoren oraz karbazol to trójpierścieniowe, aromatyczne związki organiczne. Historycznie obydwie areny zostały po raz pierwszy wyizolowane z wysokowrzących frakcji smoły węglowej już w drugiej połowie XIX wieku (fluoren: Berthelot, 1867 rok [56]; karbazol: Graebe oraz Glazer, 1872 rok [57]). Pod względem budowy chemicznej są związkami do siebie podobnymi, z tą zasadniczą różnicą, iż środkowy pierścień jest dla karbazolu układem pirolowym, z kolei dla fluorenu cyklopentadienowym. Obecność atomu azotu zaburza gęstość elektronową w cząsteczce karbazolu, powodując wyraźne różnice w reaktywności oraz właściwościach fotofizycznych pomiędzy opisywanymi związkami (rysunek 6).



Rysunek 6. Struktury chemiczne fluorenu (po lewej) oraz karbazolu (po prawej) wraz z odpowiadającymi im mapami potencjału elektrostatycznego [56,57].

Na skalę techniczną fluoren i karbazol (podobnie jak podczas pierwszego wydzielenia), otrzymywane są ze smoły węglowej z uwagi na istotny udział w niej opisywanych węglowodorów aromatycznych. Obydwa areny mają postać drobnokrystalicznego proszku barwy białej (fluoren) lub biało-żółtawej (karbazol), topiącego się odpowiednio w temperaturze 116 °C oraz 246 °C. W roztworach wykazują fioletową fluorescencję, przy czym karbazol posiada batochromowo przesunięte maksimum pasma emisji w stosunku do fluorenu (rysunek 7). Nazwa fluoren została nadana właśnie z uwagi na intensywną, fioletową fluorescencję niniejszej pochodnej [56].



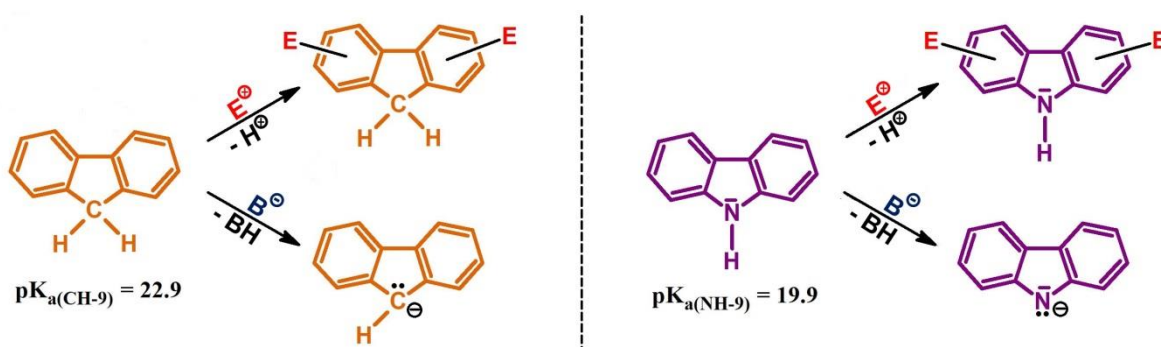
Rysunek 7. Widma absorpcyjne UV-Vis oraz emisyjne fluorenu i karbazolu wykonane w roztworze (chlorku metylenu).

Duże zainteresowanie fluorenem i karbazolem (oraz ich pochodnymi) wśród naukowców projektujących związki organiczne w kontekście materiałów do zastosowań w obszarze organicznej elektroniki wynika z szeregu interesujących cech fizyko-chemicznych omawianych układów aromatycznych. W odniesieniu do fluorenu, wymienić należy przede wszystkim doskonałą stabilność termiczną, wysoką wydajność kwantową fotoluminescencji, relatywnie dobre cechy samoorganizacji molekularnej, ambipolarne właściwości transportu ładunków (dziur i elektronów), szereg osobliwych cech dotyczących nieliniowych właściwości optycznych, a także bardzo dobrą fotostabilność oraz łatwość chemicznej modyfikacji jednostki fluorenu w kierunku związków docelowych [58-63]. Karbazol, to

z kolei pochodna o silnych właściwościach donorowych, odznaczająca się wysoką stabilnością termiczną oraz dobrymi właściwościami transportowymi ładunków dodatnich (dziur elektronowych). Ponadto, karbazol (podobnie jak fluoren), łatwo ulega wielu modyfikacją chemicznym a jego pochodne wykazują tendencję do tworzenia faz amorficznych oraz nadają związkom zawierającym motyw karbazolu – dobre właściwości błonotwórcze [64-68].

2.2.1. Modyfikacja struktury fluorenu lub karbazolu w oparciu o reakcje halogenowania i alkilowania

Obydwa areny – fluoren i karbazol, stanowią bogate w π -elektrony związki aromatyczne ulegające wielu reakcjom aromatycznej substytucji elektrofilowej, w tym niezwykle użytecznym reakcjom nitrowania [69,70], sulfonowania [71,72], acylowania Friedla-Craftsa [73,74], formylowania [75,76] czy halogenowania [77-79], stanowiących punkt wyjścia w syntezie zaplanowanych struktur docelowych. Ponadto, wyjątkowa budowa tych związków, zawierających pięcioczłonowy pierścień ulokowany pomiędzy dwoma pierścieniami fenyłowymi powoduje, iż zarówno fluoren jak i karbazol (mający w strukturze atom azotu o hybrydyzacji sp^2), posiadają przy atomie 9 kwasowe protony mogące ulegać odszczepieniu z wykorzystaniem metali alkalicznych oraz zasad Brönsteda (wodorków, wodorotlenków, alkoholatów) tworząc stabilizowane rezonansowo, intensywnie zabarwione aniony stanowiące nukleofilowe reagenty (rysunek 8).

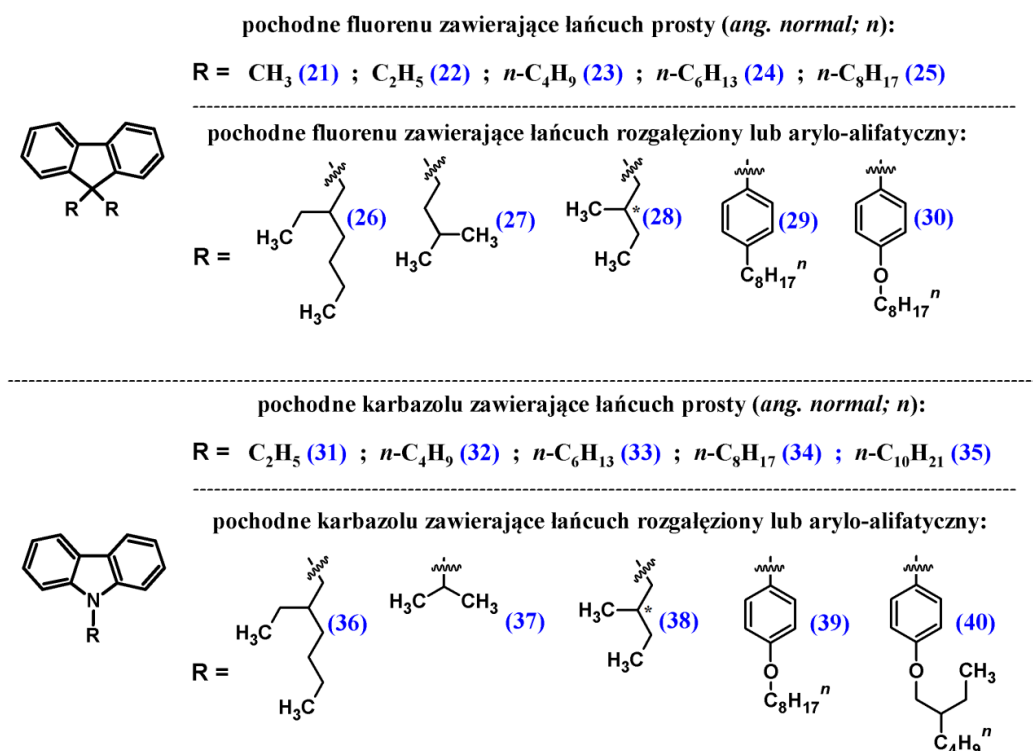


Rysunek 8. Kierunki reakcji przebiegające z udziałem czynników elektrofilowych oraz zasad dla fluorenu i karbazolu (E – elektrofil, B – zasada, pK_a – stałe kwasowości określone w DMSO [80,81]).

Obecność kwasowych protonów, położonych wzdłuż osi symetrii cząsteczek fluorenu oraz karbazolu jest często wykorzystywana celem wprowadzania do struktury motywów solubilizujących, nadających produktom finalnym właściwą (np. dla zastosowań

w optoelektronice) rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Najczęściej stosowanymi grupami solubilizującymi, wprowadzanymi do struktury fluorenu i karbazolu są łańcuchy alifatyczne (o topologii prostej [82-91] lub rozgałęzionej [92-97]), oraz grupy arylo-alifatyczne (zwykle zawierające jako część aryłową podstawnik fenyłowy) [98-101]. Na rysunku 9 przedstawiono pochodne fluorenu (związki **21-30**) oraz karbazolu (związki **31-40**) stosowane (badane) w kontekście organicznej elektroniki i zawierające w swej strukturze podstawniki alifatyczne oraz arylo-alifatyczne. W odniesieniu do grup alkilowych o budowie liniowej, najczęściej wykorzystywane są łańcuchy zawierające do 10 atomów węgla, w tym szczególnie: podstawniki etylowe [83,87], butylowe [84,88], heksylowe [85,89] oraz oktyłowe [86,90]. Z kolei jako grupy alkilowe o rozgałęzionej budowie, zwykle stosowanymi są izoalkile (związki **27** i **37**) [93,96] oraz grupa 2-etyloheksylowa [92,95], wyraźnie zwiększająca rozpuszczalność związków w rozpuszczalnikach organicznych wskutek obniżania efektu oddziaływań warstwowych (ang. *π -stacking*), często obserwowanych dla π -sprzężonych układów organicznych o rozbudowanej powierzchni aromatycznej.

Poza kluczową rolę grup solubilizujących, jaką jest nadanie docelowym związkom pożądanej rozpuszczalności w cieczach organicznych, grupy te, odpowiadają również za kształtowanie morfologii związków w ciele stałym (istotnie przekładającej się na wykazywane właściwości – zwłaszcza optyczne oraz elektrochemiczne).

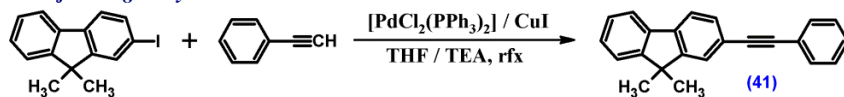


Spośród wielu znanych reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej którym ulega fluoren oraz karbazol, na szczególną uwagę zasługują reakcje halogenowania (w tym zwłaszcza jodowania oraz bromowania), które zostaną omówione bardziej szczegółowo w dalszej części niniejszego rozdziału. Otrzymywane z ich pomocą halogenowe pochodne stanowią bowiem kluczowe reagenty wykorzystywane w wielu reakcjach, w tym przede wszystkim w tak zwanych reakcjach sprzęgań prowadzących do utworzenia nowego wiązania węgiel-węgiel (lub węgiel-heteroatom). Halogenowe pochodne fluorenu i karbazolu są często stosowanymi prekursorami między innymi w sprzęganiach typu Sonogashiry [102,103], Hecka [104,105], Suzukiego [106,107], Ullmanna [108,109] czy Buchwalda-Hartwiga [110,111]. Przykłady omawianych przekształceń, z udziałem halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu zostały zilustrowane na schematach 1 oraz 2.

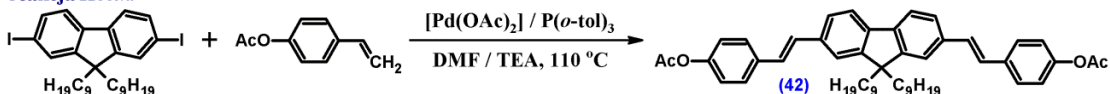
Istotą szerokiego zainteresowania oraz częstego wykorzystywania wyżej wymienionych reakcji w syntezie związków o oczekiwanych właściwościach jest między innymi: (i) możliwość wprowadzania do struktury podlegającej modyfikacji motywów zawierających grupy funkcyjne o elektrono- donorowym lub akceptorowym charakterze, znacząco wpływające na właściwości fizyko-chemiczne docelowych układów, (ii) możliwość projektowania struktur zawierających naprzemiennie jednostki aromatyczne o właściwościach akceptorowych (A) lub donorowych (D) (na przykład: A-D-A; A- π -D- π -A), (iii) wzrost stopnia delokalizacji elektronów π , przekładający się bezpośrednio na właściwości fotofizyczne nowo projektowanych pochodnych oraz (iv) możliwość (w przypadku reakcji sprzęgań Sonogashiry, Hecka), dołączania nowych domen arylowych z udziałem π -łączników (ang. *π -spacer*), rozgraniczających w przestrzeni obie łączone jednostki aromatyczne, celem efektywnego obniżenia napięć torsyjnych pomiędzy nimi z jednoczesnym zachowaniem π -sprzężenia w obrębie całej cząsteczki.

Ponieważ sprzęganie Sonogashiry stanowi kluczową reakcję w syntezie związków na potrzeby niniejszej dysertacji, reakcja ta zostanie omówiona bardziej szczegółowo w ostatnim rozdziale części literaturowej. Natomiast zagadnienie wcześniej wspomnianego, korzystnego efektu obecności π -łącznika (mostka) zostanie przedyskutowane w części badawczej niniejszej pracy.

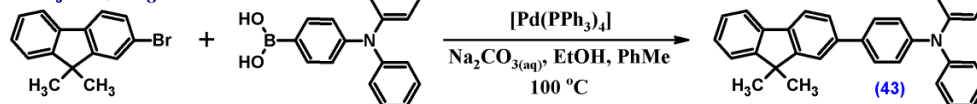
reakcja Sonogashiry



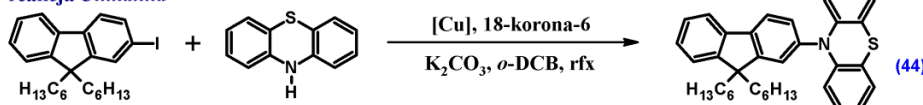
reakcja Hecka



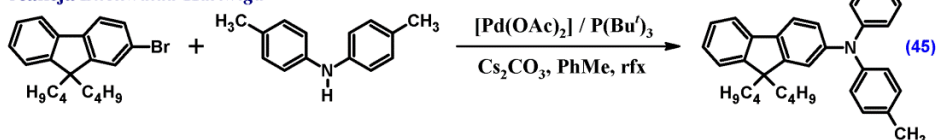
reakcja Suzuki



reakcja Ullmanna

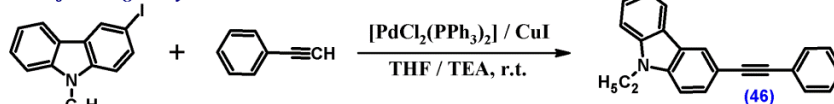


reakcja Buchwalda-Hartwiga

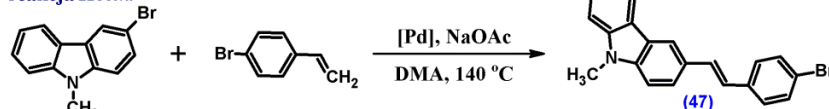


Schemat 1. Przykłady reakcji sprzęgań z udziałem C-alkilowanych, halogenowych pochodnych fluorenu {(41) [102], (42) [104], (43) [106], (44) [108], (45) [110]}.

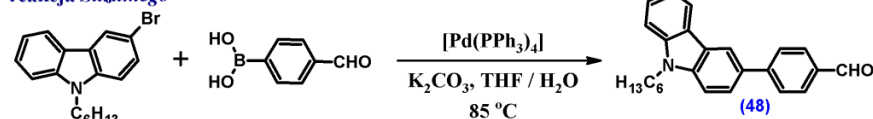
reakcja Sonogashiry



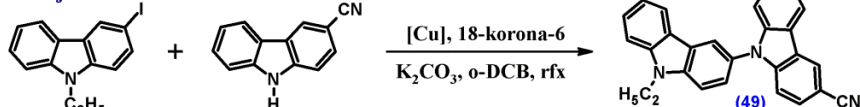
reakcja Hecka



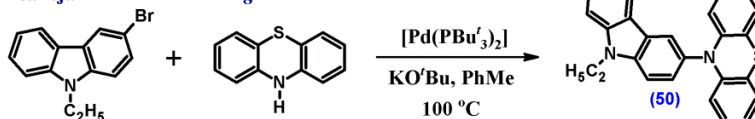
reakcja Suzuki



reakcja Ullmanna



reakcja Buchwalda-Hartwiga



Schemat 2. Przykłady reakcji sprzęgań z wykorzystaniem N-alkilowanych, halogenowych pochodnych karbazolu {(46) [103], (47) [105], (48) [107], (49) [109], (50) [111]}.

Jak wcześniej wspomniano, reakcje halogenowania stanowią często wykorzystywaną metodę funkcjonalizacji jednostki arylowej fluorenu oraz karbazolu podczas syntezy docelowych materiałów molekularnych. Otrzymywane w tych reakcjach halogenowe pochodne tworzą doskonale do dalszych modyfikacji prekursorsy, wykorzystywane w obrębie szerokiego spektrum dostępnych transformacji, począwszy od reakcji polegających na wprowadzaniu określonych grup funkcyjnych (np. alkoksylowej) aż po reakcje sprzęgania.

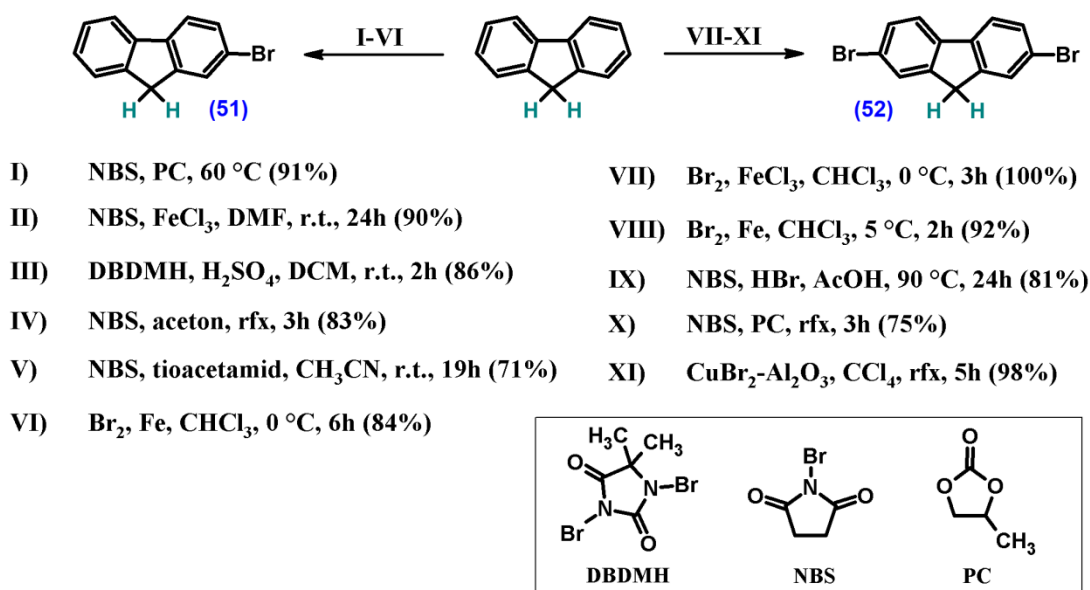
Mając na uwadze mnogość możliwych do zrealizowania chemicznych przekształceń, podobną metodykę syntetyczną przyjęto także w niniejszej dysertacji, ustanawiając za punkt wyjściowy otrzymanie właściwych do dalszych reakcji jodo- oraz bromo- pochodnych fluorenu i karbazolu.

W literaturze naukowej odnaleźć można wiele procedur syntetycznych dotyczących jodowania, bromowania czy chlorowania związków fluorenu i karbazolu oraz ich pochodnych (szczególnie alkilowych). W praktyce, do dalszych modyfikacji wykorzystywane są jednak w przeważającej mierze pochodne jodowane oraz bromowane z uwagi na ich zwiększoną reaktywność w stosunku do swych chlorowanych odpowiedników oraz zdecydowanie prostszą drogę otrzymywania przy jednoczesnym stosowaniu stosunkowo tanich i łatwo dostępnych reagentów. Wobec powyższego, dokładniejszej analizie poddane zostaną reakcje jodowania oraz bromowania fluorenu i karbazolu, ponieważ stanowią najczęściej wybierany, początkowy wariant chemicznej modyfikacji omawianych układów aromatycznych.

W odniesieniu do reakcji bromowania, fluoren można z bardzo dobrymi wydajnościami przekształcić w mono- jak i dibromowaną pochodną, uzyskując odpowiednio 2-bromofluoren lub 2,7-dibromofluoren (schemat 3; związki **51** oraz **52**). Regioselektywne wprowadzenie atomu bromu realizowane jest najczęściej z wykorzystaniem jako czynnika bromującego N-bromosukcynoimidu (NBS) [112-115] w różnych rozpuszczalnikach organicznych, przy czym bardzo wysoką wydajność produktu bromowania uzyskuje się stosując jako środowisko reakcji węglan propylenu (PC) (W = 91%) [112] lub DMF (W = 90%) [113]. Szeroka gama stosowanych podczas reakcji bromowania rozpuszczalników (PC, DMF, DCM, CH₃CN, CHCl₃) zdaje się nie mieć bezpośredniego wpływu na przebieg reakcji, lecz na złożoność aspektów dotyczących wydzielenia i oczyszczania finalnego produktu bromowania. Opcjonalnie, jako źródło bromu stosowana jest 1,3-dibromo-5,5-dimetylohydantoina (DBDMH) w środowisku chlorku metylenu z dodatkiem katalitycznej ilości kwasu siarkowego(VI) pozwalająca na uzyskanie produktu **51** z wydajnością 86% [116]. Interesująca choć dyskusyjna, jest metoda z wykorzystaniem bromu w chloroformie w obecności katalitycznej ilości sproszkowanego żelaza [117]. Ta będąca przedmiotem

chińskiego patentu procedura, ilustruje często stosowany (z uwagi na bardzo dobrą wydajność) wariant w syntezie produktu dipodstawionego, tj. 2,7-dibromofluorenu (**52**), lecz z reguły następuje wielu trudności z kontrolą selektywnego wprowadzenia atomu bromu tylko w jedną pozycję fluorenu. Otrzymanie zatem według powyższej metody produktu reakcji (2-bromofluorenu) z wydajnością 84% wydaje się być wysoce trudne do zrealizowania.

Symetryczna dibromopochodna fluorenu **52** otrzymywana jest zwykle w oparciu o reakcję z udziałem bromu w obecności katalizatora Friedla-Craftsa stosowanego do reakcji bezpośrednio [118] lub generowanego *in-situ* podczas biegu reakcji, z – dodawanego do układu reakcyjnego sproszkowanego żelaza [119]. Metoda bazująca na wykorzystaniu bromu pozwala na otrzymanie produktu reakcji z bardzo wysokimi wydajnościami (niemal ilościowa konwersja), jednak wymaga chłodzenia mieszaniny podczas wkrapiania bromu do układu reakcyjnego. Jako alternatywne metody, stosowane na ogół celem ograniczenia kontaktu z wysoce toksycznymi parami bromu, są reakcje bromowania z udziałem NBS'u w środowisku kwasu octowego [120] lub węglanu propylenu [121], pozwalające na uzyskanie produktu reakcji z wydajnościami rzędu 80%. Metodą godną uwagi jest również reakcja przebiegająca w tetrachlorometanie z zastosowaniem jako bromującego prekursora bromku miedzi(II) naniesionego na obojętny tlenek glinu [122]. Metoda pozwala na niemal ilościową konwersję fluorenu w dibromowaną pochodną **52** (W = 98%), a jej dodatkowym atutem jest ułatwione odseparowanie czynnika bromującego od organicznej pozostałości poreakcyjnej, za pomocą tradycyjnej filtracji.

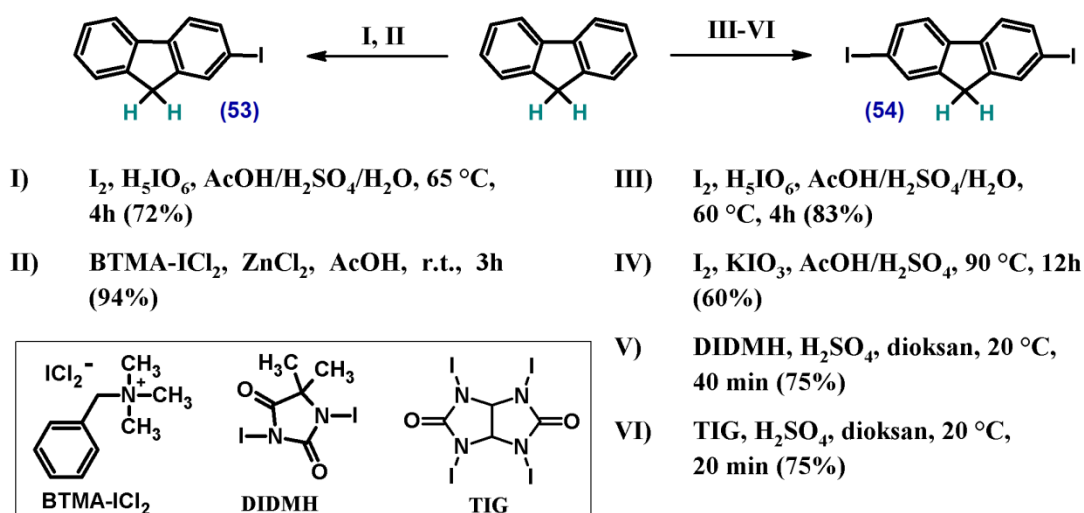


Schemat 3. Najczęściej stosowane reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji mono- oraz dibromowania fluorenu [112-122].

Jodowanie fluorenu (podobnie jak w przypadku reakcji bromowania) dotyczyć może podstawienia wodoru w wyłącznie jednej pozycji układu aromatycznego, prowadząc do uzyskania 2-jodofluorenu (**53**), bądź też może być realizowane celem otrzymania symetrycznej diiodopochodnej, tj. 2,7-dijodofluorenu (**54**) (schemat 4).

Najczęściej stosowaną w literaturze metodą jodowania fluorenu, jest reakcja z wykorzystaniem jodu oraz kwasu nadjodowego w środowisku mieszaniny kwasu octowego, siarkowego(VI) oraz wody [123,124]. Omawiana procedura syntetyczna pozwala na otrzymanie zarówno mono- jak i diiodopochodnej fluorenu przy zastosowaniu określonych ilości stechiometrycznych dodawanego czynnika jodującego (I_2/H_5IO_6) będącego źródłem elektrofilowego jodu. Alternatywną metodą syntezy 2-jodofluorenu, przebiegającą z wysoką wydajnością ($W = 94\%$), jest reakcja z zastosowaniem jako czynnika jodującego benzylotrimetyloamoniowego dichlorojodku (BTMA- ICl_2) w środowisku kwasu octowego z dodatkiem chlorku cynku [125]. Opisane powyżej metody syntezy 2-jodofluorenu, są jednocześnie jedynymi znanymi w literaturze procedurami pozwalającymi na selektywne otrzymanie monojodowanej pochodnej fluorenu z zadowalającą wydajnością, przy udziale stosunkowo tanich reagentów i braku tworzenia się (niepożądanego w tym przypadku) produktu diiodowania.

Otrzymanie diiodowanej pochodnej fluorenu **54**, poza wcześniej wspomnianą metodą (wykorzystującą jod oraz kwas nadjodowy), realizowane jest także z udziałem jodu oraz jodanu(VII) potasu – stanowiącego godny zamiennik H_5IO_6 [126]. Opcjonalnie, jako źródło elektrofilowego jodu stosowane są diiododimetylohydantoina (DIDMH) [127] lub tetrajodoglikoluryl (TIG) [128] w środowisku dioksanu, z dodatkiem katalitycznych ilości kwasu siarkowego(VI), pozwalające na otrzymanie produktu diiodowania **54** z wydajnościami 75%. Zaletą metod wykorzystujących DIDMH lub TIG jest krótki czas trwania syntezy (poniżej jednej godziny) oraz prowadzenie reakcji bez konieczności ogrzewania mieszaniny.



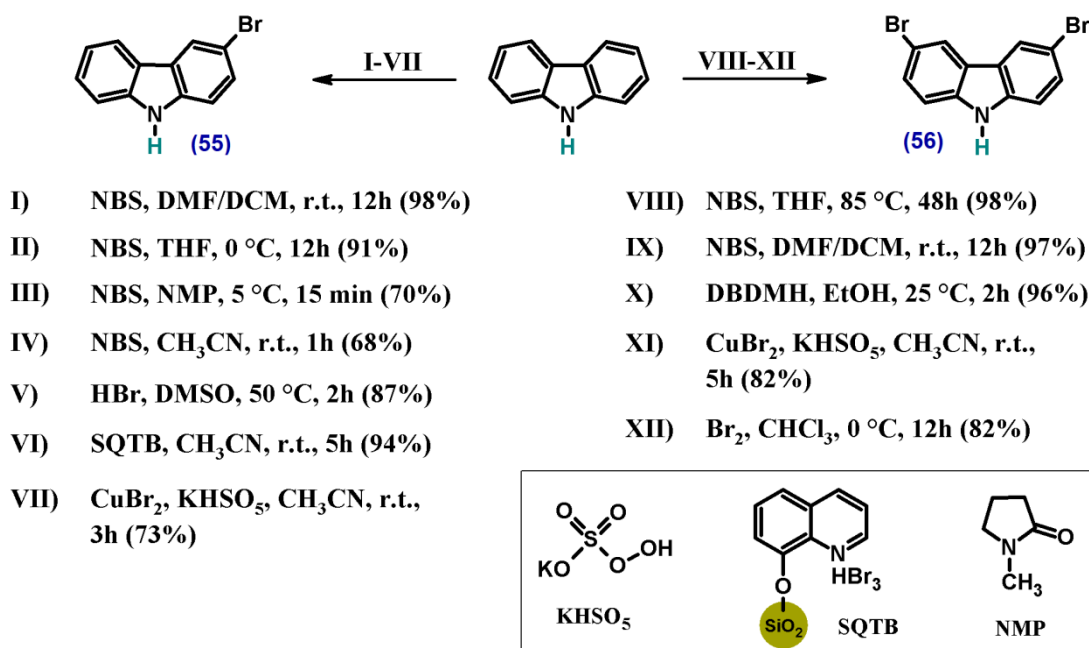
Schemat 4. Najczęściej stosowane reagenty oraz warunki prowadzenia reakcji podczas mono- oraz diiodowania fluorenu [123-128].

Karbazol, dzięki wpływowi skierowującemu obecnego w jego strukturze atomu azotu, ulega reakcjom halogenowania w pozycjach 3 oraz 6 układu aromatycznego, co prowadzi do otrzymania mono- lub dihalogenowego produktu reakcji (schemat 5 oraz 6).

Synteza 3-bromokarbazolu (**55**) jest zwykle realizowana przy wykorzystaniu NBS'u jako czynnika bromującego. W środowisku mieszaniny dimetyloformamidu oraz chlorku metylenu produkt reakcji otrzymywany jest niemal z ilościową wydajnością ($W = 98\%$) [129]. Wysoką, ponad 90% wydajność dla niniejszej reakcji bromowania uzyskuje się także stosując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran [130]. Godne uwagi są również procedury oparte na zastosowaniu jako środowiska reakcji N-metylopirolidonu (NMP) lub acetonitrylu, pozwalające na otrzymanie pochodnej **55** z wydajnościami rzędu 70% przy jednoczesnym, znacznym skróceniu czasu prowadzenia syntezy (z kilkunastu godzin do nawet 15 minut) [131,132]. Wśród procedur syntetycznych, stosujących alternatywne dla N-bromoimidu kwasu bursztynowego czynniki bromujące, wyróżnić należy trzy opisane, bowiem pozwalają na regioselektywne przeprowadzenie reakcji bromowania karbazolu z zadowalającymi wydajnościami (powyżej 70%). Pierwsza ze wspomnianych metod opiera się na zastosowaniu prostego układu złożonego z roztworu bromowodoru i dimetylosulfotlenku, pełniącego jednocześnie rolę rozpuszczalnika jak i reagenta z udziałem którego tworzony jest bromek bromodimetylosulfoniowy $\{(CH_3)_2SBr_2\}$ stanowiący właściwy czynnik bromujący [133]. Metody druga oraz trzecia realizowane są w środowisku acetonitrylu z wykorzystaniem jako reagentów bromujących (i) tribromku chinoliny osadzonego na odpowiednio spreparowanym

nośniku krzemionkowym (SQTB) [134] lub (ii) systemu złożonego z bromku miedzi(II) oraz peroksymonosiarczanu potasu (KHSO_5) pełniącego rolę utleniacza [135] (schemat 5).

Symetryczna pochodna karbazolu **56**, otrzymywana jest przy zastosowaniu szeregu bromujących reagentów, w tym NBS'u, DBDMH, bromu czy wspomnianego już wcześniej układu bromku miedzi(II) i peroksymonosiarczanu potasu [129,135,136-138]. Wszystkie wymienione metody charakteryzują się bardzo dobrymi wydajnościami reakcji bromowania, przy czym najwyższą wydajność ($W = 98\%$) uzyskuje się z zastosowaniem NBS'u w środowisku tetrahydrofuranu, w czasie 48 godzin prowadzenia syntezy w temperaturze $85\text{ }^\circ\text{C}$ (przegrzewanie mieszaniny reakcyjnej) [136]. Znaczne skrócenie czasu trwania reakcji (do 2 godzin) oraz prowadzenie syntezy bez konieczności ogrzewania (temperatura pokojowa), przy jednoczesnym niewielkim spadku wydajności (o 2%) jest możliwe do zrealizowania przy wykorzystaniu jako czynnika bromującego DBDMH w środowisku etanolu ($W = 96\%$) [137].

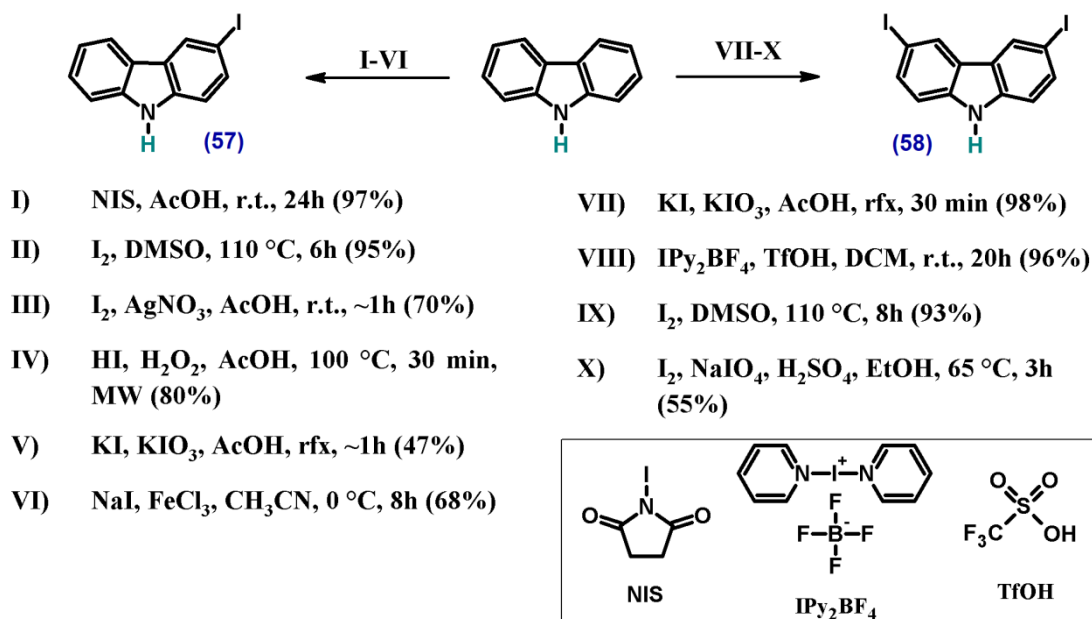


Schemat 5. Warunki reakcji oraz reagenty stosowane podczas mono- oraz dibromowania karbazolu [129-138].

Regioselektywne jodowanie karbazolu, prowadzące do pochodnej **57**, jest w literaturze opisane z wykorzystaniem wielu procedur i szeregu reagentów generujących elektrofilowy jod [139-144] (schemat 6). Metodą która pozwala na otrzymanie 3-jodokarbazolu z najwyższą opisaną wydajnością ($W = 97\%$) jest reakcja z wykorzystaniem N-jodosukcynoimidu (NIS) w środowisku kwasu octowego [139]. Alternatywnym rozwiązaniem w stosunku do kosztownego NIS'u, jest reakcja jodowania realizowana

z wykorzystaniem znacznie tańszego jodu, prowadzona w środowisku DMSO (W= 95%) [140]. Interesującą metodą syntetyczną jest również reakcja pomiędzy jednolicie utartą w moździerzu mieszaniną jodu oraz azotanu srebra (generującą elektrofilowy jod) ucieraną następnie z karbazolem i kwasem octowym dodanym w ilości katalitycznej (W = 70%) [141]. Kolejną, wyróżniającą się metodą – z uwagi na krótki czas prowadzenia reakcji (30 minut) oraz wysoką wydajność produktu jodowania (W = 80%) – jest reakcja pomiędzy mieszaniną jodowodoru (58% wodny roztwór) i perhydrolu a karbazolem, prowadzona w reaktorze mikrofalowym w temperaturze 100 °C [142]. Stosunkowo prostym i mało kosztownym rozwiązaniem jest także jodowanie realizowane we wrzącej, jednorodnej mieszaninie kwasu octowego i karbazolu z udziałem soli jodujących (KI oraz KIO₃) [143].

Dijodowaną pochodną karbazolu **58**, można (podobnie jak 3-jodokarbazol), otrzymać przy udziale KI oraz KIO₃ w środowisku lodowatego kwasu octowego. Opisana procedura pozwala na uzyskanie produktu reakcji z bardzo wysoką wydajnością (W = 98%), a jej dodatkowym atutem jest krótki czas prowadzenia syntezy (30 minut) [145]. Jako opcjonalne drogi syntezy 3,6-dijodokarbazolu, są metody wykorzystujące jako czynnik jodujący: (i) kompleks tetrafluoroboran bis(pirydyna)jodoniowy (IPy₂BF₄) w środowisku chlorku metylenu z dodatkiem kwasu trifluorometanosulfonowego (TfOH) [146], (ii) jod w środowisku dimetylosulfotlenku [140] oraz (iii) mieszaninę jodu i nadjodanu sodu w etanolu z dodatkiem katalitycznej ilości kwasu siarkowego(VI) [147] (schemat 6).



Schemat 6. Najważniejsze procedury syntetyczne pozwalające na otrzymanie 3-jodokarbazolu lub 3,6-dijodokarbazolu [139-147].

W stosunku do przedstawionych powyżej procedur funkcjonalizacji fluorenu oraz karbazolu w oparciu o reakcje bromowania i jodowania, dodać należy, iż syntezy te mogą być również realizowane po wcześniej przeprowadzonych reakcjach C- lub N-alkilowania (jako etap następczy) [148-150]. Wybór tej drogi syntezy (tzn. w pierw alkilowanie a następnie halogenowanie) ku zaplanowanej docelowej pochodnej, jest jednak rzadziej wykorzystywany ponieważ nastręcza dodatkowych przeszkód związanych z procesem oczyszczania. Otóż droga ta wymaga wykonania dwukrotnie (po reakcji alkilowania i potem po reakcji halogenowania) pracochłonnej techniki chromatograficznej celem wydzielenia czystego produktu. W przypadku, gdy halogenowanie jest wykonywane jako pierwsza reakcja, produkt (bromo- lub jodopochodna) jest z reguły oczyszczany poprzez krystalizację lub wytrącenie z roztworu macierzystego a następnie wykorzystywany do dalszych reakcji w tak otrzymanej formie. Ponadto, wykonywanie reakcji bromowania (lub jodowania) na alkilowanych pochodnych fluorenu oraz karbazolu wymaga unikania naświetlania układu reakcyjnego (np. poprzez szczelne osłonięcie kolby materiałem odbijającym promienie świetlne). W przypadku naświetlania kolby możliwe są bowiem uboczne reakcje rodnikowego podstawienia halogenu w obecnym w cząsteczce łańcuchu alifatycznym.

2.2.2. Potencjał aplikacyjny układów organicznych zawierających motyw fluorenyłowy lub karbazyłowy

Związki posiadające w swej strukturze motyw fluorenu lub karbazolu stanowią ważną grupę materiałów badanych w różnorodnych dziedzinach współczesnej nauki (rysunek 10a oraz 10b).

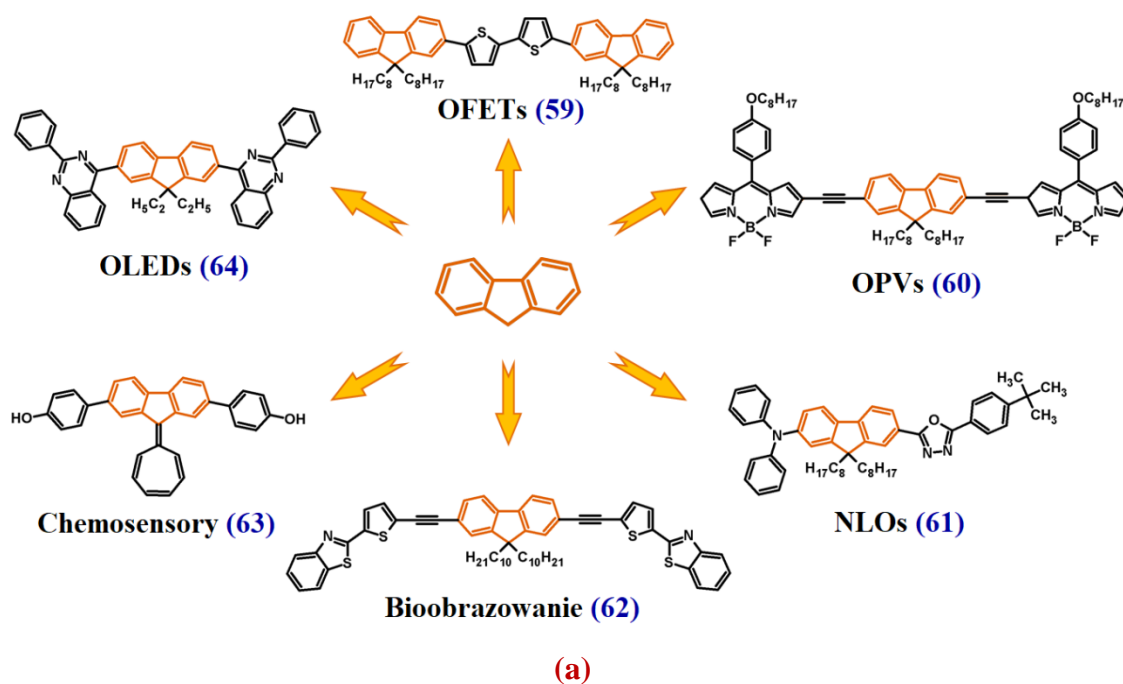
Z uwagi na szereg interesujących cech fizyko-chemicznych opisywanych arenów (wcześniej już przytoczonych) [58-68], fluoren oraz karbazol to często przewodnie motywy wykorzystywane w syntezie układów o potencjalnym zastosowaniu w organicznej elektronice. W tym obszarze, obydwie węglowodory aromatyczne (a w szczególności ich odpowiednio sfunkcjonalizowane pochodne) są intensywnie badane pod kątem potencjalnego wykorzystania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs; związki **64** oraz **70**) [151,152], organicznych tranzystorach polowych (OFETs; pochodne **59** i **65**) [153,154] czy organicznych materiałach fotowoltaicznych (OPVs; związki **60** oraz **66**) [155,156].

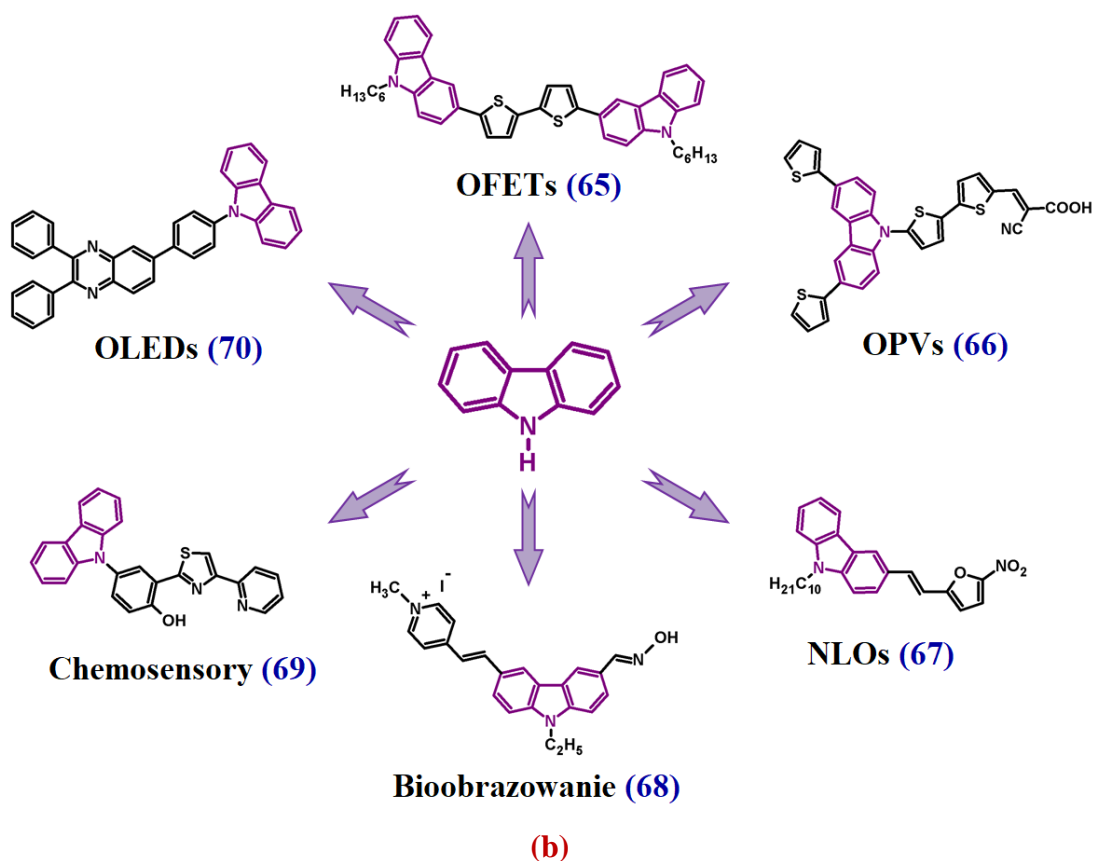
Ponadto, wybrane pochodne fluorenu oraz karbazolu stanowią również godną uwagi grupę materiałów organicznych wykazujących nieliniowe właściwości optyczne (NLOs; struktury **61** i **67**) [157,158], istotne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w obszarze

fotoniki (w tym szczególnie w optycznych urządzeniach telekomunikacyjnych, przełącznikach optycznych czy optycznych dyskach magazynujących dane).

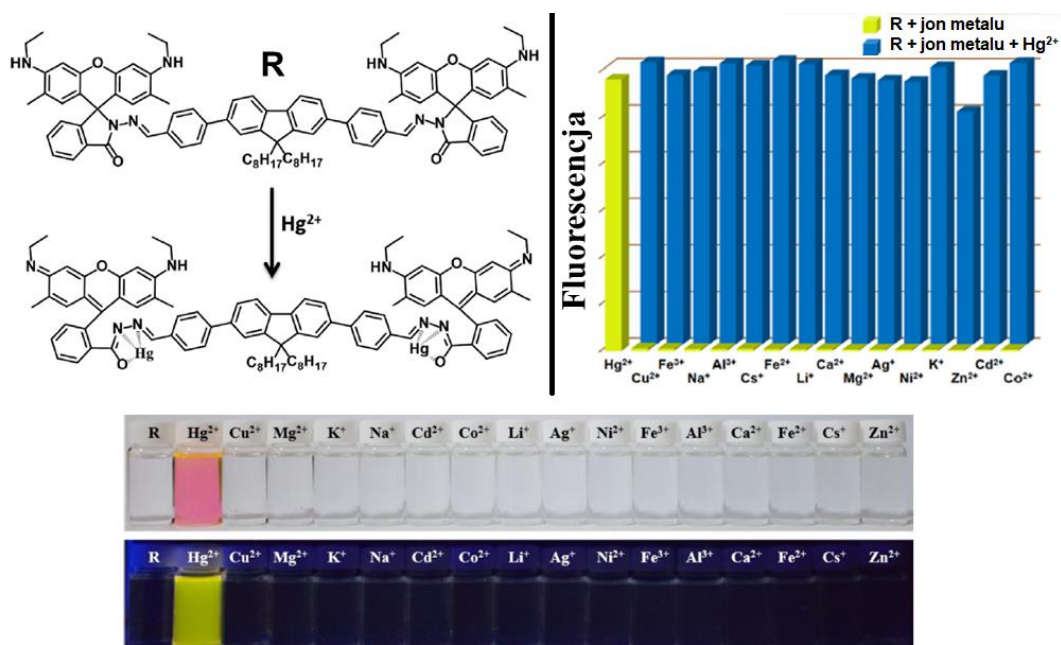
Z kolei w obszarze zastosowań medycznych, szereg odpowiednio projektowanych układów zawierających motyw fluorenu i karbazolu jest badanych pod kątem użyteczności w szeroko pojętych technikach bioobrazowania (**62** i **68**) [159,160], pozwalających na bezinwazyjną lokalizację chorobowo zmienionych skupisk komórkowych.

Fluoren i karbazol to także ważne motywy wykorzystywane na potrzeby syntezy tak zwanych fluorescencyjnych chemosensorów (**63** oraz **69**) [161,162], których mechanizm działania oparty jest na zmianie barwy emitowanego światła podczas zjawiska fotoluminescencji, w wyniku odpowiedzi na zmianę pH środowiska [161] lub wykrycia w roztworze określonego jonu metalu, z którym to tworzony jest związek koordynacyjny o wyraźnie zmodyfikowanej długości fali emitowanego światła w stosunku do „wolnego” liganda – w tym przypadku zwanego chemosensorem (rysunek 11) [163].





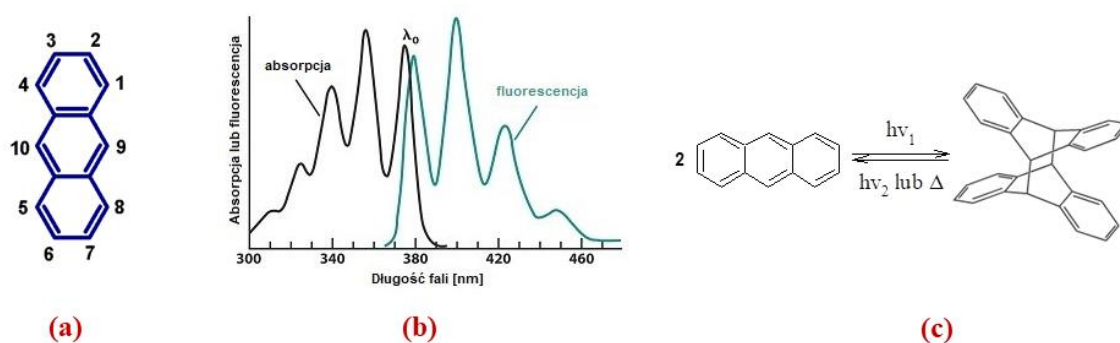
Rysunek 10. Przykłady małowartościowych związków chemicznych zawierających motyw (a) fluorenu lub (b) karbazolu, badanych pod kątem zastosowań aplikacyjnych [151-162].



Rysunek 11. Przykład wysoce selektywnego na jony Hg²⁺ fluorescencyjnego chemosensora zawierającego w strukturze motyw fluorenylowy [163].

2.3. Antracen – właściwości oraz potencjał aplikacyjny w obszarze współczesnej elektroniki i medycyny

Antracen to aromatyczny związek organiczny o symetrycznej budowie opartej na trzech skondensowanych ze sobą pierścieniach benzenowych (rysunek 12a). Ma on postać białego ciała stałego o temperaturze topnienia 216 °C. W odniesieniu do właściwości fotofizycznych, antracen wykazuje fioletową fluorescencję w roztworach, ulega odwracalnej reakcji fotodimeryzacji (rysunek 12b i c) [164-166] oraz posiada interesujące właściwości scyntylacyjne – emituje światło pod wpływem wysokoenergetycznego promieniowania jonizującego [167].



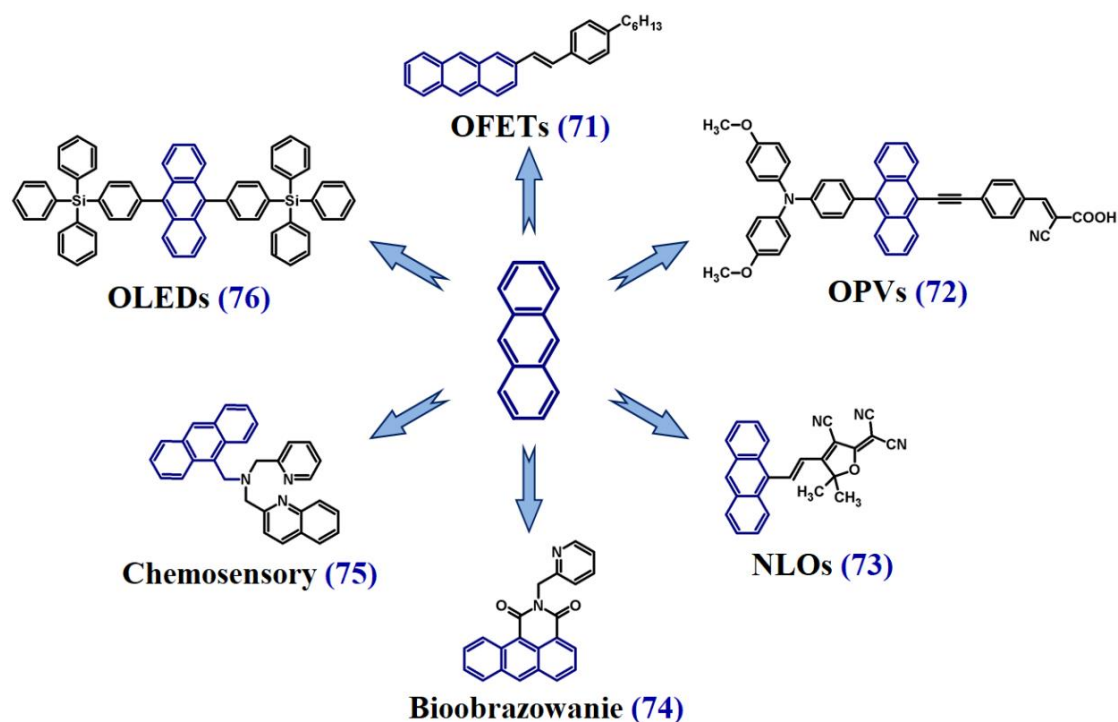
Rysunek 12. (a) struktura chemiczna antracenu wraz z numeracją atomów węgla, (b) przykładowe widmo absorpcyjne oraz emisyjne antracenu w roztworze (w cykloheksanie) oraz (c) odwracalna reakcja fotodimeryzacji zachodząca pomiędzy dwiema cząsteczkami antracenu [164,165].

Antracen ze względu na szereg unikatowych (na tle innych związków organicznych) właściwości fizyko-chemicznych, stanowi chętnie wykorzystywany motyw w syntezie materiałów molekularnych, badanych na wielu płaszczyznach gdy chodzi o potencjał aplikacyjny (rysunek 13). Historycznie – w odniesieniu do praktycznego zastosowania – antracen został wykorzystany po raz pierwszy jako kluczowy substrat podczas syntezy czerwonego barwnika (alizaryny), w drugiej połowie XIX wieku [168]. Od tej pory, zainteresowanie antracenenem i jego pochodnymi zaczęło dynamicznie rosnąć i obejmować coraz to szerszy zakres dyscyplin naukowych. Wśród wspomnianych obszarów badawczych, w sposób szczególny antracen przyczynił się do rozwoju organicznej optoelektroniki, będąc jednym z pierwszych organicznych związków dla których zaobserwowano zjawisko elektroluminescencji [2]. Ponadto, w syntezie elektroluminescencyjnych materiałów molekularnych, antracen jako płaski, wysoce π -skoniugowany układ stanowi chętnie wykorzystywany motyw o doskonałych właściwościach fotoluminescencyjnych,

elektroluminescencyjnych oraz wysokiej stabilności termicznej. Co ważne ulega on także (z reguły) łatwej modyfikacji chemicznej w kierunku zaplanowanych struktur docelowych [169,170].

Zestawienie szeregu wymienionych wyżej właściwości, sprawia iż odpowiednio zaprojektowane pochodne antracenu stanowią bardzo ważną grupę związków badanych pod kątem potencjalnego zastosowania w obszarze szeroko rozumianej organicznej elektroniki, w tym, w szczególności jako: stabilne i wydajne układy emitujące światło barwy niebieskiej w diodach OLEDs (związek **76**) [171-173], warstwy absorbujące promieniowanie w panelach słonecznych tworzonych na potrzeby organicznej fotowoltaiki (OPVs: struktura **72**) [174,175] czy jako materiały organiczne o właściwościach półprzewodnikowych w cienkowarstwowym tranzystorach polowych (OFETs: pochodna **71**) [176,177]. Dodatkowo, pochodne antracenu są testowane jako (i) materiały o nieliniowych właściwościach optycznych (NLOs: związek **73**) [178], (ii) selektywnie działające chemosensory (pochodna **75**) [179], (iii) fluorescencyjne układy w technikach obrazowania molekularnego (fluorescencyjne biomarkery: związek **74**) [180] czy (iv) organiczne materiały scyntylacyjne do wykrywania cząstek o wysokiej energii [181].

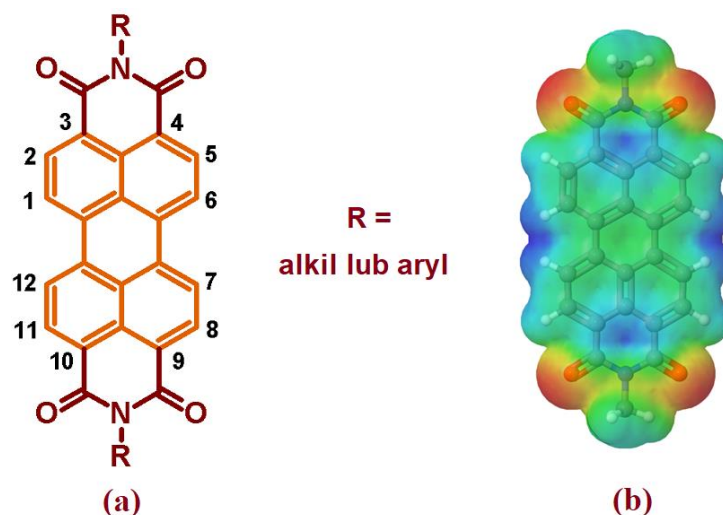
Szeroka gama interesujących właściwości farmakologicznych związków zawierających motyw antracenu sprawia, iż pochodne te są również intensywnie badane w obszarze zastosowań medycznych, w tym zwłaszcza jako substancje aktywne wobec określonych szczepów bakterii i grzybów [182,183], a także jako środki cytostatyczne działające toksycznie na charakteryzujące się szybkimi podziałami komórki nowotworowe [184].



Rysunek 13. Przykłady małowartościowych związków organicznych zawierających motyw antracenu, testowanych pod kątem zastosowań aplikacyjnych [171,174,176,178-180].

2.4. Perylenodiimidy oraz ich pochodne w kontekście materiałów molekularnych o szerokim spektrum zastosowań aplikacyjnych

Diimidy bezwodnika peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (perylenodiimidy, PDI), stanowią interesującą klasę związków organicznych zbudowanych z bogatego w elektrony motywu perylenu (stanowiącego rdzeń cząsteczki PDI), podstawionego w *peri*-pozycjach 3,4- oraz 9,10- grupami imidowymi wykazującymi silne właściwości elektrono-akceptorowe. Efektywne sprzężenie pomiędzy bogatym w elektrony rdzeniem cząsteczki a dwiema, symetrycznie rozlokowanymi grupami imidowymi tworzy układ typu akceptor-donor-akceptor [185] (rysunek 14).

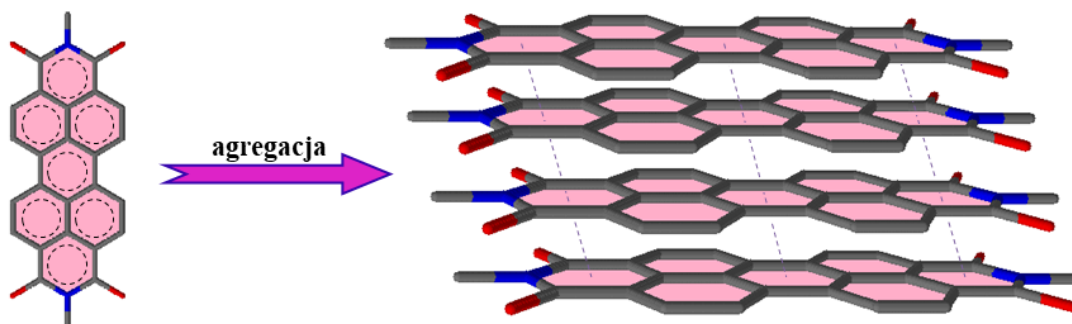


Rysunek 14. (a) ogólny wzór perylenodiimidów wraz z numeracją atomów węgla układu aromatycznego oraz (b) przykładowa mapa potencjału elektrostatycznego wygenerowana dla N,N-dimetyloperylenodiimidu ukazująca nierównomierny rozkład gęstości elektronowej w obrębie cząsteczki PDI [185].

Planarna, aromatyczna struktura perylenodiimidów o znacznym zdelokalizowaniu elektronów π , odznacza się szeregiem interesujących cech fizyko-chemicznych, na czele których wyróżnić należy niewątpliwie doskonale właściwości optyczne oraz elektryczne [186]. Gdy mowa o właściwościach elektrycznych, perylenodiimidy charakteryzują się wysoką energią powinowactwa elektronowego (zwykle $E_{\text{ea}} \approx -4,0$ eV) [187] oraz dobrą mobilnością ładunków ujemnych w ciele stałym ($10^{-3} - 10^1$ cm²/Vs) [188], stanowiąc doskonałą klasę stabilnych, organicznych półprzewodników typu *n* (ang. *negative*) [189-191]. W odniesieniu do właściwości optycznych opisywanej klasy związków, wymienić należy przede wszystkim godne uwagi właściwości absorpcyjne w zakresie widzialnym, stabilność fotochemiczną oraz wysoką wydajność kwantową fluorescencji w wielu powszechnie stosowanych w technologii elektronicznej rozpuszczalnikach takich jak: toluen, octan etylu, chlorowane węglowodory (zwykle $>0,9$) [192,193]. Ponadto, PDI cechuje wysoka stabilność termiczna, a niektóre z nich, przejawiają także doskonale cechy samoorganizacji molekularnej (ang. *self-assembly*), tworząc struktury nadcząsteczkowe o wysokim stopniu upakowania oraz uporządkowania [194,195].

Słabym punktem perylenodiimidów, z uwagi na relatywnie dużą, aromatyczną powierzchnię płaskiej struktury, jest znaczna tendencja do agregacji w ciele stałym w wyniku międzycząsteczkowych oddziaływań elektronów π , zwanych również oddziaływaniami warstwowymi lub mówiąc kolokwialnie – „kanapkowymi” (ang. π -stacking). Opisywane

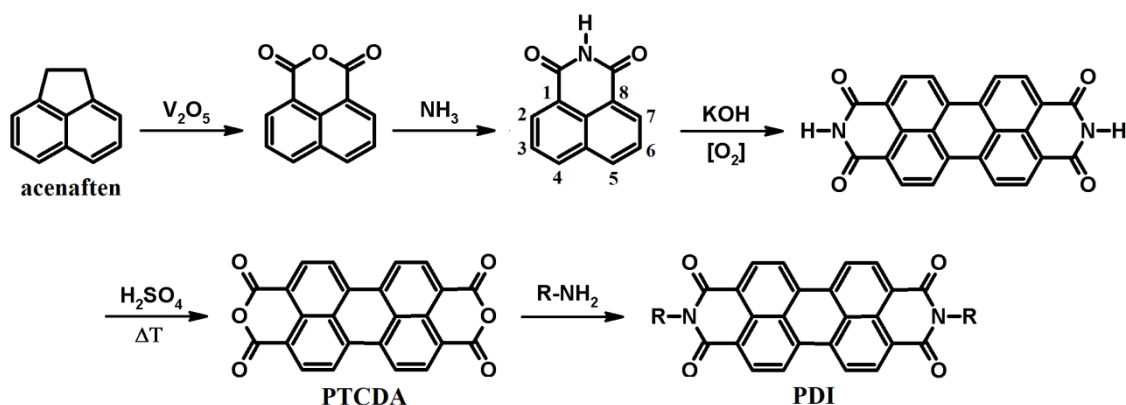
zjawisko, poglądowo przedstawione na rysunku 15, jest wysoce niepożądane, bowiem prowadzi do znacznego spadku rozpuszczalności pochodnych PDI w wielu komercyjnie stosowanych rozpuszczalnikach. W konsekwencji utrudnia ono przetwarzalność materiałów opartych na pochodnych perylenodiimidu oraz wymusza niekorzystny wpływ na teksturę tworzonych cienkich organicznych warstw. Skutkuje również obniżeniem wartości niektórych wysoce istotnych parametrów fizyko-chemicznych (m. in. ruchliwości elektronów czy też wydajności kwantowej fluorescencji w ciele stałym niektórych pochodnych) [196-198].



Rysunek 15. Poglądowe przedstawienie formowania się agregatu PDI wskutek oddziaływań warstwowych [193].

2.4.1. Otrzymywanie oraz modyfikacja strukturalna jednostki PDI

W syntezie pochodnych perylenodiimidu, najczęściej stosowanym substratem wyjściowym (modyfikowanym ku docelowej strukturze) jest dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (PTCDA; ang. *perylene-tetracarboxylic dianhydride*). Na skalę przemysłową PTCDA jest otrzymywany w kilkuetapowej syntezie (schemat 7) [185]. Związkiem wyjściowym jest acenaften, utleniany w obecności katalizatora wanadowego do bezwodnika kwasu 1,8-naftalenodikarboksylowego. Następnie, uzyskany bezwodnik jest przekształcany z udziałem amoniaku w imid naftalenowy. W kolejnym etapie, dwie cząsteczki wcześniej otrzymanego imidu ulegają selektywnemu sprzęganiu (w pozycjach 4 oraz 5) w reakcji utleniania tlenem z powietrza, w środowisku stopionego wodorotlenku potasu, w wysokiej temperaturze. W ostatnim etapie, w wyniku działania stężonego kwasu siarkowego(VI) na diimid perylenowy otrzymywany jest PTCDA. Uzyskany w ten sposób dibezwodnik, stanowi kluczowy substrat wykorzystywany zwykle w reakcjach imidyzacji z udziałem pierwszorzędowych amin alifatycznych oraz aromatycznych (będących najczęściej pochodnymi aniliny), co prowadzi do otrzymania planowanych PDI.



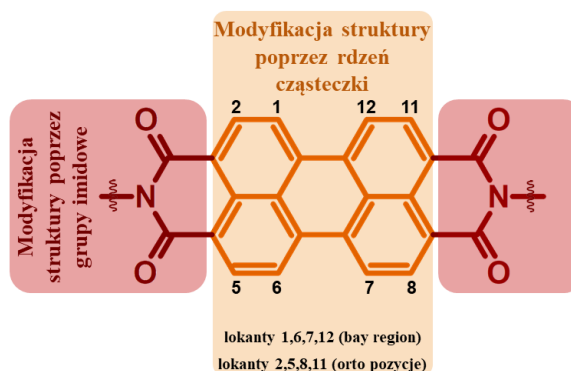
Schemat 7. Synteza PTCDA – kluczowego substratu w syntezie pochodnych PDI – na skalę techniczną [185].

Modyfikacje strukturalne perylenodiimidów celem pozyskiwania materiałów o pożądanych właściwościach fizyko-chemicznych oraz niwelowanie niekorzystnych efektów związanych z oddziaływaniami warstwowymi towarzyszącymi niniejszej grupie związków, realizowane są za pomocą dwóch możliwych dróg syntetycznych [199] (rysunek 16).

Pierwsza z nich, zdająca się być prostszą do zrealizowania na poziomie eksperymentalnym, dotyczy modyfikacji struktury poprzez tworzone grupy imidowe. Wprowadzane w wyniku reakcji imidyzacji PTCDA, odpowiednio zaprojektowane podstawniki alifatyczne [200-202] lub alifatyczno-arylowe [203,204] pozwalają w stosunkowo łatwy, a jednocześnie efektywny sposób otrzymywać pochodne PDI o pożądanej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych. Wykorzystanie bowiem sterycznie rozbudowanych grup (najczęściej alifatycznych), zajmujących w przestrzeni miejsce poza aromatyczną płaszczyzną cząsteczki PDI, znacząco obniża efekt oddziaływań warstwowch. Dodatkową zaletą opisywanej transformacji jest fakt, iż zmiana podstawników w grupach imidowych tylko w niewielkim stopniu wpływa na właściwości fotofizyczne perylenodiimidów. Ponieważ płaszczyzny węzłowe orbitali granicznych (HOMO oraz LUMO) ulokowane są w obrębie grup imidowych cząsteczki, sprzężenie podstawników w grupach imidowych z rdzeniem molekuly jest mało efektywne, przez co jedynie nieznaczny wpływ na końcowe właściwości pochodnych PDI wywierany jest poprzez efekt indukcyjny grup R (patrz schemat 7) [185]. Wobec powyższego, podstawniki wprowadzane podczas reakcji imidyzacji PTCDA, mogą służyć jako istotne elementy strukturalne wpływające na rozpuszczalność – a tym samym – przetwarzalność nowo uzyskiwanych PDI (wyraźnie determinując teksturę tworzonych z ich pomocą cienkich warstw organicznych), jednocześnie

wywierając niewielki wpływ na wykazywane przez zmodyfikowaną strukturę właściwości optyczne.

Drugim wariantem odnośnie do chemicznej transformacji omawianej grupy związków, jest modyfikacja rdzenia cząsteczki PDI. W tym przypadku, reakcja może być przeprowadzana w obszarze tak zwanej wnęki perylenodiimidu (ang. *bay-region*), a więc pozycji 1,6,7 oraz 12 układu aromatycznego PDI [205,206], lub może zostać dokonana na pozycjach bardziej peryferyjnych – zwanych w przypadku opisywanej klasy związków pozycjami *orto* (2,5,8 oraz 11) [207,208]. W przeciwieństwie do pierwszej z opisanych dróg modyfikacji PDI (bazującej na grupach imidowych), metody prowadzące do zmian strukturalnych w obszarze rdzenia PDI (zarówno wnęki jak i pozycji *orto*), pozwalają na uzyskanie wyraźnego wpływu na właściwości fotofizyczne tak zmodyfikowanych materiałów [199]. Ponadto, wprowadzenie określonych podstawników w tym obszarze poprawia także rozpuszczalność pochodnych PDI, gdyż zwiększa naprężenia steryczne pomiędzy dwoma fragmentami naftalenowymi w planarnej strukturze cząsteczki i w konsekwencji prowadzi do tak zwanego skręcenia śrubowego, które zmniejsza obszar planarny powierzchni molekuli obniżając tym samym efekt oddziaływań warstwowych [185,209].

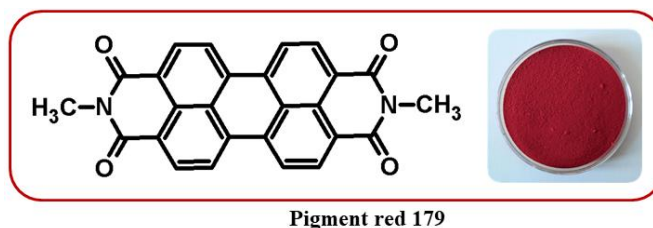


Rysunek 16. Kierunki modyfikacji jednostki PDI: poprzez grupy imidowe lub poprzez rdzeń cząsteczki [199].

2.4.2. Zastosowania praktyczne oraz potencjalne PDI i ich pochodnych

Perylenodiimidy stanowią klasę związków organicznych o intensywniej barwie, odznaczają się wysoką fotostabilnością oraz stabilnością termiczną i chemiczną wobec wielu procesów zachodzących w środowisku naturalnym. Dzięki tym unikatowym właściwościom PDI w szybkim tempie zyskały miano doskonałych pigmentów oraz barwników. Niektóre z perylenodiimidów, takie jak N,N-dimetyloperylenodiimid (w przemyśle barwników znany pod nazwą ‘red 179’) są produkowane na skalę techniczną już od 1950 roku (rysunek 17).

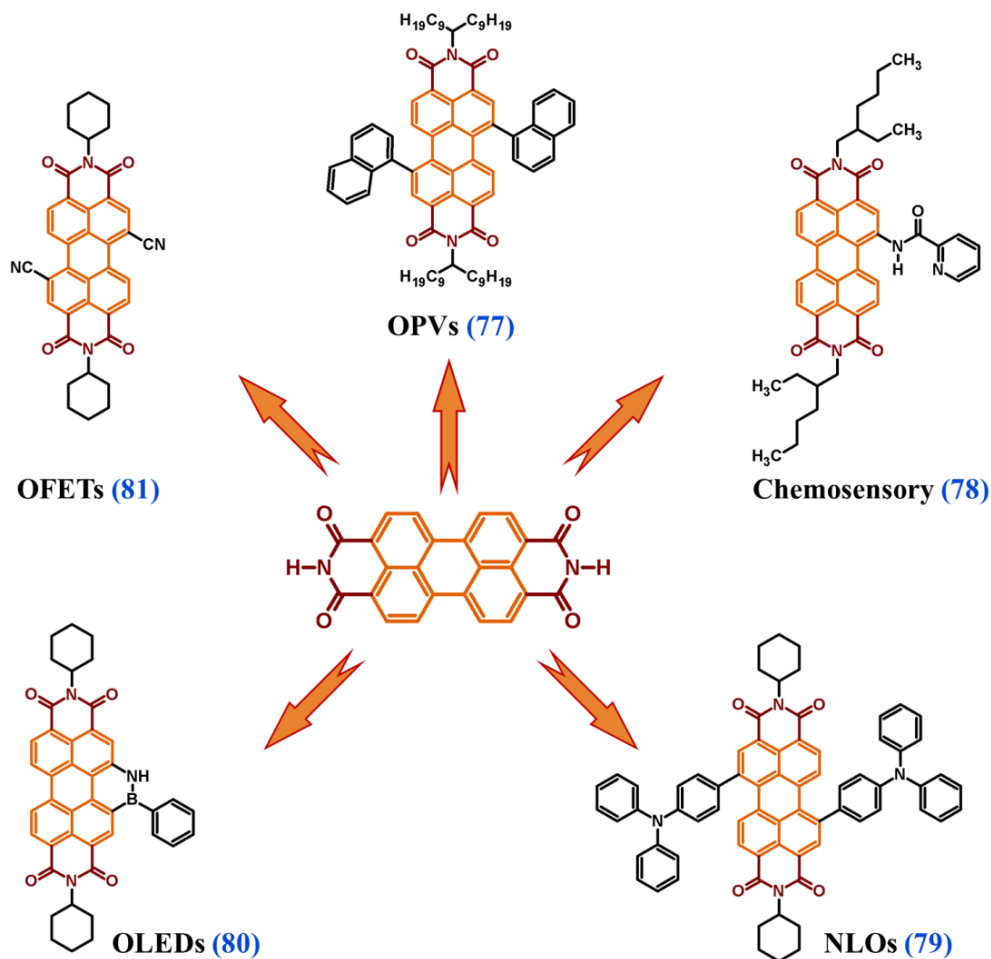
Współcześnie syntezowane pigmenty oraz barwniki perylenodiimidowe z uwagi na stosunkowo wysoki koszt produkcji, znajdują zastosowanie głównie w wysokojakościowych farbach, w przemyśle motoryzacyjnym, a także w procesach wybarwiania włókien dywanowych, gdzie relatywnie wysoki koszt ich otrzymywania jest akceptowalny z uwagi na bezkonkurencyjną jakość oraz trwałość kolorów uzyskiwanych z ich udziałem [185,210].



Rysunek 17. Przykład czerwonego pigmentu stosowanego w farbach przemysłowych pod nazwą handlową – ‘red 179’, stanowiącego jedną z najprostszych strukturalnie form perylenodiimidu [185].

Interesujące właściwości fizyko-chemiczne perylenodiimidów, w tym unikatowe właściwości elektryczne oraz stosunkowo łatwe i efektywne drogi modyfikacji struktury PDI, sprawiają iż środowisko badawcze wychodzi poza obszar postrzegania opisywanej grupy związków jako wyłącznie interesujących barwników, poddając je znacznie szerszym badaniom aplikacyjnym. Wobec powyższego, odpowiednio zaprojektowane a następnie syntezowane materiały molekularne zawierające w swej strukturze motyw perylenodiimidu, są również badane pod kątem potencjalnego zastosowania w dziedzinie organicznej optoelektroniki [211-213] (rysunek 18). W tym obszarze, pochodne PDI są testowane między innymi jako warstwy aktywne w organicznych materiałach fotowoltaicznych (OPVs; pochodna **77**) [214] oraz organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs; związek **80**) [215]. Ponadto, opisywane związki (z racji doskonałych właściwości półprzewodnikowych typu *n*) są intensywnie badane jako aktywne warstwy półprzewodnikowe w organicznych tranzystorach z efektem polowym (OFETs; związek **81**) [216]. Za sprawą właściwości luminescencyjnych, motyw perylenodiimidu wykorzystywany jest także do syntezy materiałów organicznych testowanych pod kątem selektywnie działających chemosensorów (pochodna **78**) [217]. Z kolei silne właściwości akceptorowe jednostki PDI, są przyczyną wdrażania omawianej grupy związków w obszar materiałów cechujących się nieliniowymi właściwościami optycznymi (NLOs; **79**) [218]. Co warte podkreślenia, odpowiednio zaprojektowane (rozpuszczalne w wodzie), fluorescencyjne

dendrymery oparte na perylenodiimidach, są badane także w obszarze zastosowań medycznych, a ściślej ujmując w obszarze technik bioobrazowania [219].



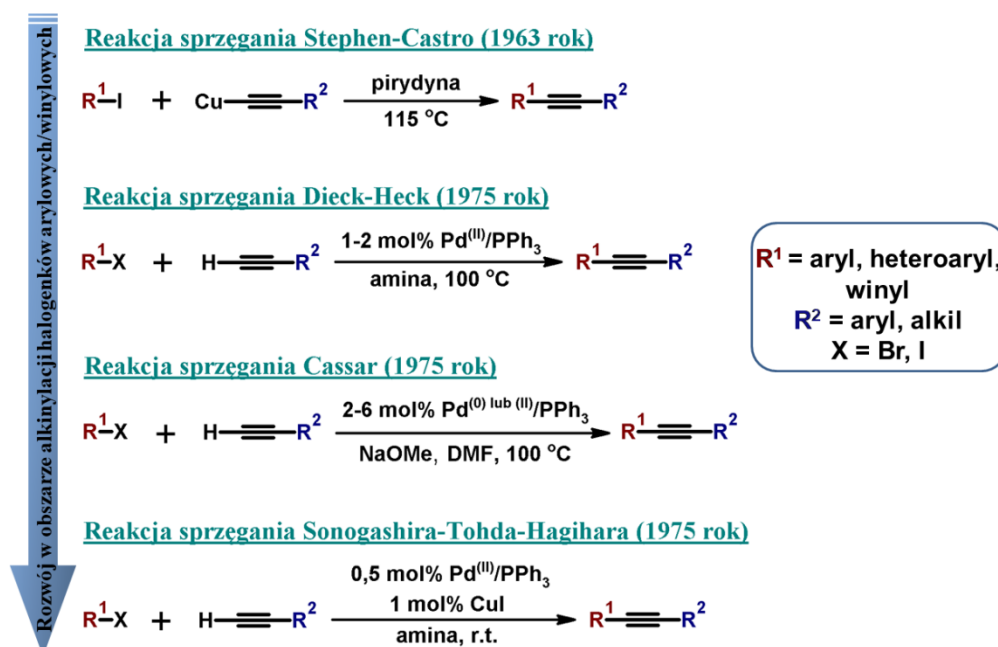
Rysunek 18. Wybrane, małowzrostkowe układy zawierające motyw perylenodiimidu, badane pod kątem możliwości aplikacyjnych w obszarach optoelektroniki i luminescencyjnych sensorów molekularnych [214-218].

2.5. Reakcja sprzęgania Sonogashiry – podstawowe informacje

2.5.1. Wprowadzenie

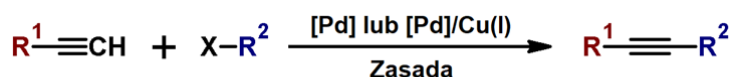
Reakcja określana współcześnie mianem sprzęgania Sonogashiry jest dziełem zapoczątkowanym a następnie efektywnie udoskonalanym za sprawą kilku zespołów badawczych (schemat 8) [220]. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące omawianej reakcji przypadają na okres drugiej połowy XX wieku, gdy na łamach czasopisma *The Journal of Organic Chemistry*, R. D. Stephens i C. E. Castro przedstawili wydajną syntezę symetrycznych pochodnych difenyloacetyleny (wówczas określanych mianem tolanów) [221]. Celem otrzymania tolanów, autorzy przeprowadzili reakcję krzyżowego sprzęgania

między wytypowanymi do syntezy halogenkami aryłowymi a odpowiednimi acetylenkami miedzi w środowisku wrzącej pirydyny (115 °C). W następnych latach syntezę rozwijano w oparciu o katalizę palladową. W roku 1975 amerykańscy badacze H. A. Dieck i F. R. Heck oraz włoski naukowiec – L. Cassar niezależnie od siebie opisali szereg reakcji alkinyłacji halogenków aryłowych oraz winylowych katalizowanych odpowiednio dobranymi kompleksami palladowo-fosfinowymi [222,223]. Opisane metody (choć efektywne pod względem wydajności), wymagały stosunkowo znacznych nakładów temperaturowych (z reguły powyżej 100 °C). Przełom dotyczący alkinyłowania halogenków aryłowych nastąpił w tym samym roku, niespełna kilka miesięcy później, gdy zespół japońskich naukowców (K. Sonogashira, Y. Tohda oraz N. Hagihara) zauważył, iż dodatek jodku miedzi(I) w ilości katalitycznej do układu reakcyjnego pozwala w sposób znaczący obniżyć temperaturę oraz czas prowadzenia syntezy [224]. Zastosowany przez japońskich badaczy układ katalityczny palladowo-fosfinowy, wspierany przez sól miedziową (najczęściej CuI lub CuCl) będącą kokatalizatorem, sprawił iż reakcja Sonogashiry-Tohdy-Hagihary, zwana potocznie reakcją sprzęgania Sonogashiry, stała się wysoce efektywnym narzędziem wykorzystywanym współcześnie na potrzeby syntezy (hetero)aryloalkinów oraz winyloalkinów. Wymienione pochodne są prekursorami wielu związków pochodzenia naturalnego, leków czy też materiałów molekularnych testowanych w obszarze współcześnie rozwijanej optoelektroniki.



Schemat 8. Pionierskie prace nad reakcją alkinyłacji halogenków aryłowych lub winylowych [220].

Sprzęganie Sonogashiry pozwalające na utworzenie nowego wiązania C-C, to reakcja katalizowana kompleksami palladowo-fosfinowymi wspomaganą solami miedzi(I) pełniących rolę kokatalizatora, zachodząca w środowisku zasadowym zapewnianym najczęściej poprzez aminowy rozpuszczalnik. Przedstawiona w uproszczony sposób na schemacie 9 niniejsza reakcja sprzęgania, zachodzi pomiędzy terminalnym alkinem (zawierającym atom węgla o hybrydyzacji sp) a halogenkiem (I, Br, Cl) lub triflatem (OTf) arylowym czy też winylowym (zawierającym atom węgla o hybrydyzacji sp^2) [225].



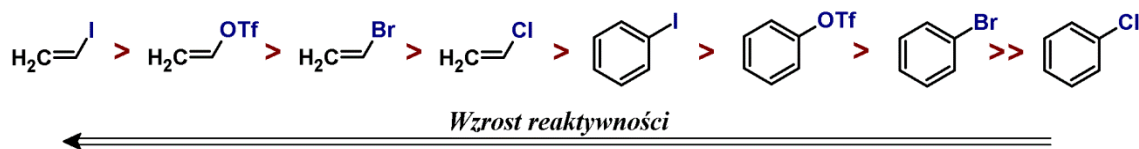
R^1 = aryl, heteroaryl, alken, alkil, SiR_3
 R^2 = aryl, heteroaryl, winyl
 X = I, Br, Cl, OTf
[Pd] - katalizator palladowy
Cu(I) - kokatalizator

Schemat 9. Uproszczony schemat reakcji sprzęgania Sonogashiry prowadzący do otrzymania symetrycznych ($R^1 = R^2$) oraz niesymetrycznych ($R^1 \neq R^2$) pochodnych acetyleny [225].

Choć dodanie soli miedzi(I) w reakcjach sprzęgania Sonogashiry pozwala na wyraźny wzrost aktywności układu katalitycznego, a w konsekwencji, pozwala obniżyć wymagany próg termicznej aktywacji, konieczny celem prawidłowego przebiegu syntezy, to jednak niesie za sobą dodatkowe komplikacje. Przede wszystkim, obecność w mieszaninie reakcyjnej soli miedzi(I) skutkuje koniecznością prowadzenia reakcji w warunkach inertnych (atmosfera gazu obojętnego), pozbawionych obecności utleniaczy, w tym zwłaszcza tlenu zawartego w powietrzu. Tworzące się bowiem *in-situ*, przy udziale miedziowego kokatalizatora acetylenki miedzi ($R-C\equiv C-Cu$) w obecności czynnika utleniającego ulegają niepożądaną, konkurencyjną reakcji homosprzęgania do pochodnych 1,3-butadiynu ($R-C\equiv C-C\equiv C-R$) w tak zwanej reakcji sprzęgania Glasera [226,227]. Omówiony problem dotyczący zachodzącego konkurencyjnie homosprzęgania Glasera, jest źródłem nieustannego poszukiwania przez naukowców nowych katalizatorów (przykładowo wśród palladowych układów typu PEPPSI; ang. *pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation* [228]), pozwalających na całkowite wyeliminowanie miedziowego aktywatora, przy jednoczesnym zachowaniu aktywności pierwotnego (wzorcowego) układu katalitycznego składającego się z kompleksu palladowo-fosfinowego oraz soli miedzi(I) [229]. Reakcja w opisanym wariantcie jest potocznie nazywana „wolnym” od miedzi sprzęganiem Sonogashiry (ang. „*copper-free*” *Sonogashira reactions*), choć znacznie bardziej wskazaną formą określającą

sprzęganie bez dodatku miedziowego kokatalizatora, wydaje się nazywanie jej mianem reakcji Hecka-Cassara. W reakcjach tych – jak przedstawiono na schemacie 8 – uczestniczy wyłącznie kompleks palladowo-fosfinowy a ich dalszym rozwinięciem jest reakcja sprzęgania Sonogashiry oparta na użyciu miedziowego aktywatora [230].

Drugą, równie istotną kwestią odnoszącą się do opisywanej reakcji jest wysoce zróżnicowana reaktywność halogenków (hetero)arylowych lub winylowych stosowanych podczas sprzęgania. Warunki reakcji (tj. temperatura oraz czas prowadzenia syntezy) ulegają istotnym zmianą w zależności od rodzaju zastosowanego do sprzęgania Sonogashiry halogenku związanego z atomem węgla o hybrydyzacji sp^2 (rysunek 19). W zaprezentowanym szeregu wraz z halogenkami (I, Br, Cl) uwzględniono także grupę triflową (OTf) stanowiącą doskonałą grupę opuszczającą, porównywalną – w odniesieniu do reaktywności – z jodkami (gdy chodzi o skłonność do reakcji Sonogashiry). Ponadto, charakter elektronowy (donorowy bądź akceptorowy) stosowanych do reakcji kluczowych substratów również nie pozostaje bez znaczenia. W przypadku rozpatrywanego sprzęgania korzystniej jest gdy halogenki arylove lub winylowe posiadają w swej strukturze grupy elektrono-akceptorowe, silnie polaryzujące wiązanie halogen-węgiel(sp^2). Opisywane zjawisko ma szczególnie istotne znaczenie w przypadku chlorków arylowych i winylowych, które to nie posiadając grup „wyciągających” elektrony stanowią klasę związków z trudem ulegających opisywanej reakcji [230,231].



Rysunek 19. Halogenki arylove oraz winylowe zestawione w szereg o rosnącej reaktywności w odniesieniu do reakcji sprzęgania Sonogashiry [230].

Dodatkowym problemem pojawiającym się w przypadku reakcji sprzęgania Sonogashiry (nie wpływającym wprowdzenie na jej przebieg) jest aspekt ekologiczny. Stosowanie jako układu katalitycznego mieszaniny związków palladu oraz miedzi (często, w stosunkowo znacznych, kilku- lub kilkunastoprocentowych ilościach), sprawia iż opisywana reakcja daleka jest od rozwijanej koncepcji tak zwanej „zielonej chemii” (ang. *green chemistry*).

2.5.2. Źródło palladu w reakcjach sprzęgania Sonogashiry

Jak przedstawiono wcześniej, w typowej reakcji sprzęgania Sonogashiry układ katalityczny składa się z kompleksu palladowo-fosfinowego wspieranego solą miedzi(I). Spośród grona znanych kompleksów palladowych, najczęściej stosowanymi są: tetrakis(trifenylofosfina)pallad(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ oraz dichlorobis(trifenylofosfina)pallad(II) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [232]. Oba wymienione związki ulegają przekształceniu na początku cyklu katalitycznego w aktywną formę koordynacyjnie nienasyconego związku palladu $[\text{Pd}^{(0)}(\text{PPh}_3)_2]$. Proces ten przebiega szybciej dla kompleksu palladu na zerowym stopniu utlenienia, który zachodzi w wyniku endoenergetycznego oddysocjowania dwóch cząsteczek trifenylofosfiny. Z kolei w przypadku kompleksu zawierającego pallad na drugim stopniu utlenienia, aktywna forma katalityczna jest uzyskiwana na drodze redukcyjnej eliminacji (np. cząsteczki chloru z $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$) [233]. Kompleks z czterema ligandami fosfinowymi jest (z reguły) bardziej efektywny w reakcjach sprzęgania Sonogashiry, lecz stanowi mniej rozpuszczalną i mniej stabilną (wobec tlenu oraz wilgoci) formę niż $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [230]. Z tego względu, często stosowanym wariantem jest generowanie wpierw efektywniejszego kompleksu palladu na zerowym stopniu utlenienia, poprzez wykorzystanie w tym celu stabilniejszych źródeł palladu, takich jak: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ lub soli palladu(II) (PdCl_2 , Na_2PdCl_4) oraz dodatku dwóch (lub odpowiednio czterech) ekwiwalentów trifenylofosfiny, a dopiero następnie generowanie (z udziałem powstającego *in-situ* $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$) aktywnej koordynacyjnie nienasyconej formy palladu.

Alternatywnie, jako źródło palladu w reakcjach sprzęgania Sonogashiry stosuje się także: octan palladu(II) $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, dichlorobis(acetonitryl)pallad(II) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ czy dichloro(1,2-difenylofosfinoetan)pallad(II) $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ [225]. Wspomniane powyżej palladowe kompleksy nie są jednak tak chętnie wykorzystywane w omawianej reakcji jak te zawierające w sferze koordynacyjnej ligandy trifenylofosfinowe.

2.5.3. Mechanizm reakcji sprzęgania Sonogashiry (z udziałem i bez udziału kokatalizatora miedziowego)

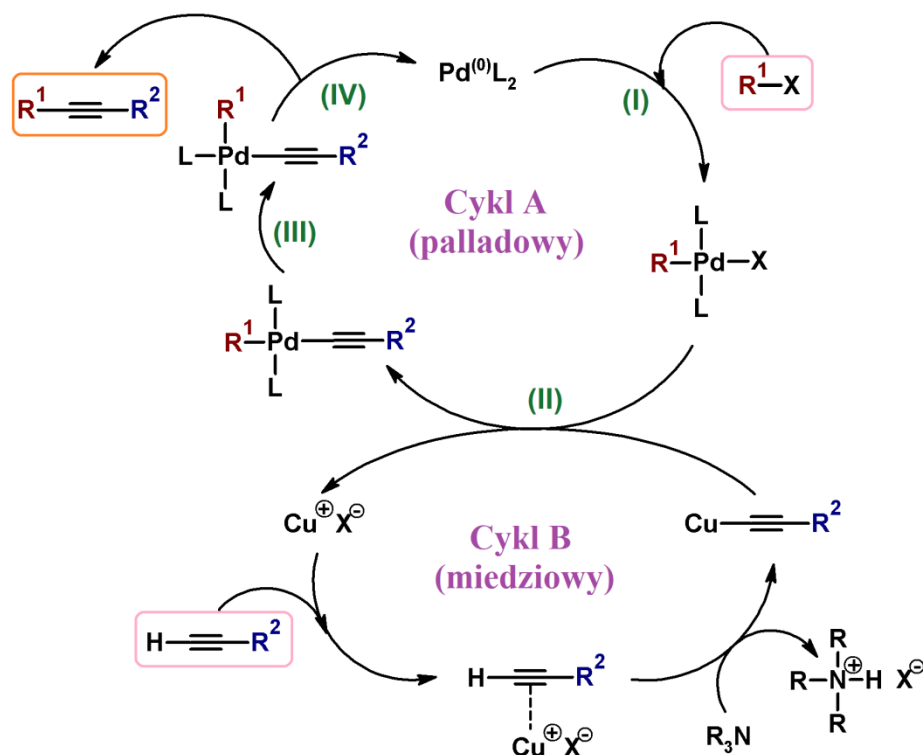
Pełny mechanizm odnoszący się do poszczególnych etapów reakcji sprzęgania Sonogashiry zachodzącej w warunkach homogenicznych, jak do tej pory, nie został w pełni określony i poznany. Przeszkodą w celu bezspornego ustalenia poszczególnych stadiów przejściowych są znaczne trudności ze scharakteryzowaniem często wysoce nietrwałych indywiduów metaloorganicznych, stanowiących pośrednie produkty niniejszej reakcji

[230,234,235]. Jednakże, wykorzystując wiedzę zdobytą w oparciu o innego rodzaju sprzęgania oparte na katalizie palladowej (Suzuki, Heck, Stille, Buchwald-Hartwig, inne) [236] czy też miedziowej (m. in. Glaser, Ullmann) oraz podejmując próby identyfikacji przejściowych metaloorganicznych indywiduów [235], określono akceptowany przez znaczną część środowiska naukowego mechanizm dotyczący sprzęgania Sonogashiry zarówno z udziałem miedziowego kokatalizatora (schemat 10) jak i w wariantcie zachodzącym bez jego udziału (schemat 11).

W stosunku do tradycyjnie realizowanego sprzęgania Sonogashiry (przebiegającego w obecności soli miedzi(I)) w postulowanym mechanizmie reakcji występują dwa cykle katalityczne: palladowy (A) oraz miedziowy (B). W pierwszym stadium cyklu palladowego, zachodzi szybka, utleniająca addycja wykorzystanego w reakcji halogenku aryłowego lub winylowego (R^1-X) do aktywnej, czternastoelektronowej formy katalitycznej palladu ($Pd^{(0)}L_2$, gdzie: L = fosfina, rozpuszczalnik, zasada lub alkin), wygenerowanej *in-situ* z użytego do sprzęgania kompleksu palladowo-fosfinowego (etap I). W tym etapie kluczową rolę odgrywa budowa chemiczna użytego do reakcji halogenku aryłowego lub winylowego. Etap ten zachodzi szczególnie łatwo w przypadku stosowanych jodków lub triflatów aryłowych (winylowych) zawierających grupy elektronoakceptorowe, polaryzujące wiązanie halogen-węgiel(sp^2). W drugim stadium sprzęgania (etap II), utworzony kompleks palladu zawierający skoordynowany halogenek aryłowy lub winylowy ($PdXL_2R^1$) ulega transmetalowaniu z acetylenkiem miedzi powstałym w cyklu miedziowym ($R^2-C\equiv C-Cu$). Powstały w ten sposób związek palladu zawierający ligand alkilidynowy ($Pd(-C\equiv C-R^2)L_2R^1$) ulega następnie (w etapie III) trans/cis izomeryzacji reorientując skoordynowane ligandy. W ostatnim stanie przejściowym cyklu palladowego (etap IV), w procesie reduktywnej eliminacji otrzymany zostaje produkt reakcji sprzęgania Sonogashiry ($R^1-C\equiv C-R^2$) oraz odtworzeniu ulega aktywna forma katalityczna palladu [225,230].

Istotą cyklu miedziowego jest utworzenie *in-situ* acetylenku miedzi, stanowiącego reaktywną formę ulegającą transmetalowaniu w cyklu palladowym. Ponieważ (w większości przypadków), użyty do reakcji terminalny acetylen, nie posiada na tyle kwasowego protonu aby możliwa była jego deprotonacja z udziałem obecnej w układzie zasady (zwykle aminy), dodatek soli miedzi(I) ułatwia (a czasem wręcz umożliwia) wygenerowanie karboanionu alkilidynowego. Proces ten jest złożony i w najprostszym ujęciu polega na utworzeniu π -alkinowego kompleksu miedzi z terminalnym acetylenem, co skutkuje przesunięciem gęstości elektronowej π w kierunku jonu miedzi(I). W rezultacie powoduje to wzrost kwasowości acetylenowego protonu, który w tym przypadku łatwiej ulega deprotonacji za

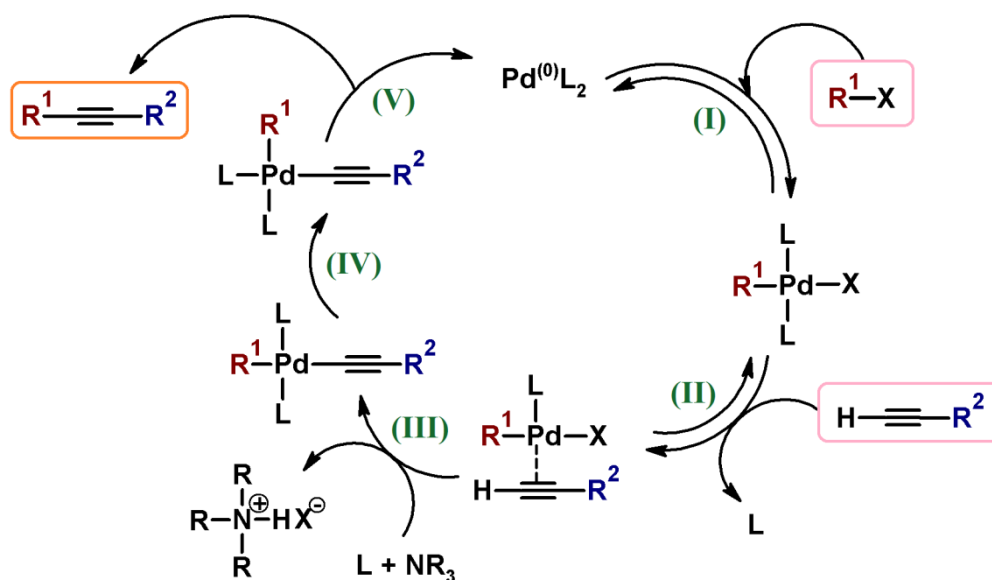
pomocą obecnej w środowisku reakcji (często słabej) zasady. Powstały karboanion alkilidynowy tworzy natychmiast σ -kompleks miedzi (zwany potocznie acetylenkiem miedzi) biorący udział w cyklu palladowym [225,230,237].



Schemat 10. Mechanizm reakcji sprzężenia Sonogashiry z udziałem kokatalizatora miedziowego (na podstawie [230]).

Jak podkreślono na wstępie niniejszego rozdziału, reakcja sprzężenia Sonogashiry (w tradycyjnie realizowanym wariantcie) przebiega w obecności kompleksu palladowo-fosfinowego oraz miedziowego kokatalizatora – przyspieszającego i ułatwiającego przebieg owego sprzężenia C-C [237]. Jednakże, dodatek miedziowego aktywatora ma charakter ambiwalentny, z jednej strony wyraźnie ułatwia przebieg opisywanej reakcji, zaś z drugiej niesie ryzyko zajścia konkurencyjnej reakcji homosprzężenia Glaser. Z tego powodu, badania nad rozwojem reakcji Sonogashiry bez udziału miedziowego kokatalizatora cieszą się dużym zainteresowaniem, choć warto nadmienić, iż możliwość realizacji reakcji „bez miedzi” bywa czasem kwestionowana. Przyczyną uzasadnionych wątpliwości, jest fakt, iż komercyjnie dostępny pallad a także jego związki zawierają/mogą zawierać śladowe ilości miedzi (trudne do usunięcia). Wobec tego trudno niekiedy mówić o wariantcie sprzężenia Sonogashiry „bez miedzi” [238].

Bez względu na powyższe spekulacje, również i w przypadku hipotetycznego sprzęgania Sonogashiry przebiegającego bez udziału miedziowego kokatalizatora, nakreślony został najbardziej prawdopodobny mechanizm, według którego powinna przebiegać omawiana reakcja (schemat 11). Cykl katalityczny reakcji sprzęgania Sonogashiry w wariantcie bez udziału miedziowego aktywatora (podobnie jak w przypadku z udziałem soli miedzi(I)) rozpoczyna się od utleniającej addycji halogenku arylu lub winylu ($\text{R}^1\text{-X}$) do aktywnej formy katalitycznej palladu ($\text{Pd}^{(0)}\text{L}_2$) powstałej *in-situ* przy udziale kompleksu palladowo-fosfinowego (prekursora). Jednakże powstały w tym etapie związek palladowy, zawierający skoordynowany – aryl lub winyl oraz halogen (PdXL_2R^1), nie ulega transmetalowaniu (jak ma to miejsce w przypadku reakcji z udziałem miedziowego kokatalizatora), lecz tworzy π -kompleks wraz z zastosowanym do reakcji terminalnym alkinem ($\text{Pd}(\eta^2\text{-CH}\equiv\text{CR}^2)\text{XL}^1$). W wyniku oddziaływania atomu palladu z gęstością elektronową π alkinu, kwasowość terminalnego protonu w cząsteczce acetylenu wzrasta na tyle, iż możliwa jest jego deprotonacja za pomocą obecnej w układzie aminy i dalej koordynacja. Utworzony w ten sposób kompleks palladu zawierający σ -skoordynowany ligand alkilidynowy ($\text{Pd}(\text{-C}\equiv\text{C-R}^2)\text{L}_2\text{R}^1$) ulega następnie trans/cis izomeryzacji. W ostatnim etapie cyklu katalitycznego zachodzi redukująca eliminacja z utworzeniem produktu reakcji ($\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$) wraz z odtworzeniem aktywnej formy katalitycznej palladu [225,239].

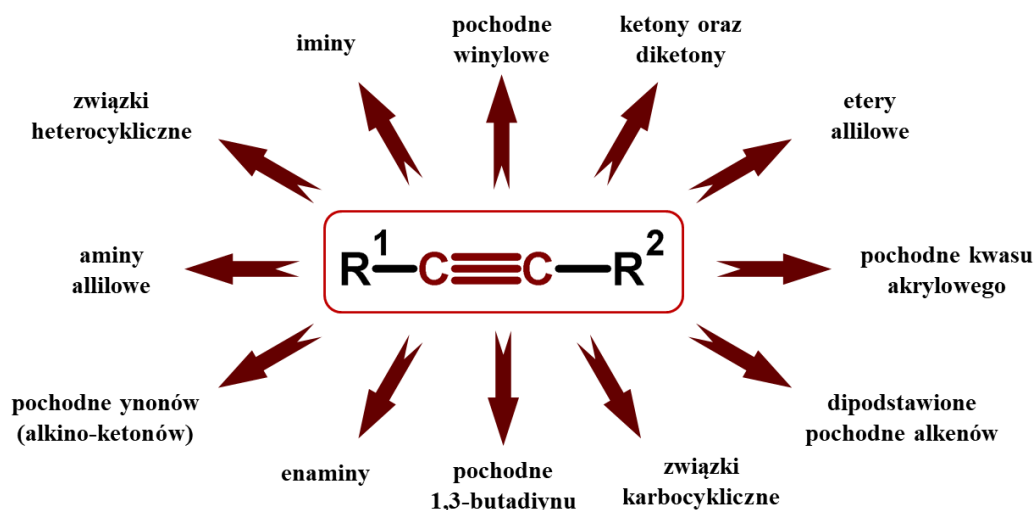


Schemat 11. Spodziewany przebieg reakcji sprzęgania Sonogashiry bez udziału dodatku miedziowego kokatalizatora (na podstawie [230,239]).

2.5.4. Pochodne acetyleny jako uniwersalna klasa związków o rozległym spektrum zastosowań

Wiązanie potrójne alkinów mono- i dipodstawionych, określanych powszechnie mianem acetylenów ulega wielu fundamentalnym oraz niezwykle użytecznym reakcjom, stanowiąc jednocześnie jedną z podstawowych grup funkcyjnych w chemii związków organicznych. Co istotne, układy zawierające w swej strukturze wiązanie C(sp)-C(sp) obejmują swym zasięgiem nie tylko rozległe obszary chemii organicznej, będąc doskonałymi prekursorami w syntezie szerokiej gamy związków chemicznych, lecz w ostatnich dziesięcioleciach są również intensywnie badane (stosowane) w dziedzinach biochemii, farmacji (farmakologii), katalizy czy też nanotechnologii [240-242].

Jak wspomniano, alkiny to uniwersalne reagenty które z powodzeniem mogą być wykorzystywane w wielu użytecznych transformacjach (rysunek 20) [241]. Rozpatrywana klasa związków ulega między innymi reakcjom addycji, cykloaddycji, czy też utleniania, a terminalne acetyleny (o wzorze ogólnym: $R-C\equiv CH$) mogą również być przekształcane w tak zwane acetylenki metali ($R-C\equiv CM$, gdzie M: miedź, srebro, wapń, lit, inne) stanowiąc użyteczne nukleofilowe prekursory w reakcjach alkinylowania, takich jak chociażby reakcja Favorski'ego, Stephena-Castro czy Sonogashiry (acetylenek miedzi generowany *in-situ*) [240].

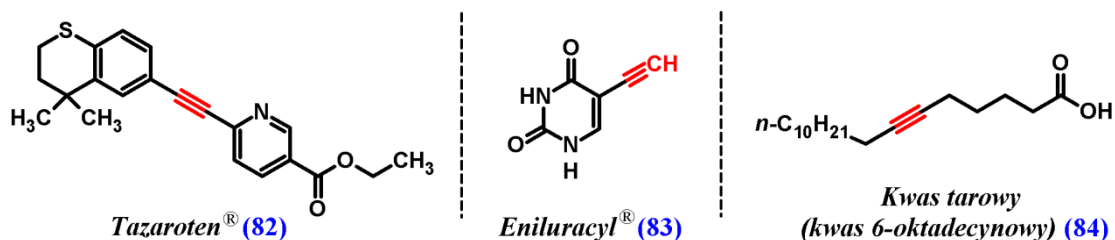


Rysunek 20. Wybrane przykłady przekształceń z udziałem alkinów jako użytecznych prekursorów wielu związków organicznych [241].

W aspekcie praktycznego wykorzystania, alkiny stanowią wartościowe układy wykorzystywane na potrzeby syntezy: (i) monomerów do polimeryzacji (celem otrzymywania

przewodzących polimerów organicznych o określonych właściwościach fizykochemicznych), (ii) materiałów wykazujących nieliniowe właściwości optyczne, (iii) materiałów półprzewodnikowych, (iv) organicznych układów ciekłokrystalicznych, (v) chemosensorów o zdefiniowanej detekcji czy (vi) organicznych maszyn molekularnych zdolnych do *quasi*-mechanicznego ruchu bądź zmiany geometrii w odpowiedzi na określony zewnętrzny sygnał [242,243].

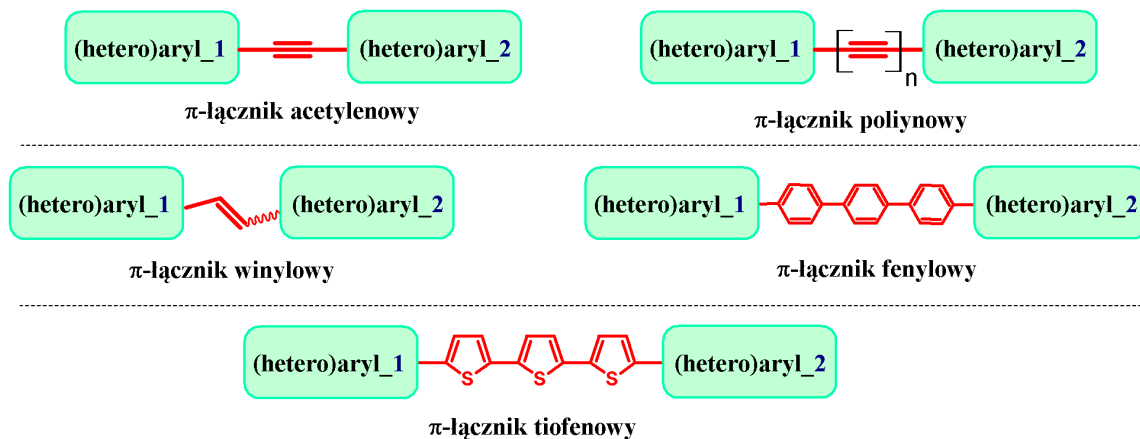
Ponadto, synton jakim jest wiązanie potrójne można odnaleźć wśród licznej grupy farmaceutyków oraz produktów naturalnych. Przykładami leków tej kategorii mogą być: tazaroten[®] (acetylenowa pochodna retinoidów, stosowana w leczeniu łuszczycy) oraz eniluracyl[®] (etynyłowa pochodna, zwiększająca aktywność niektórych leków antynowotworowych). Z kolei relatywnie prostym układem reprezentującym grupę związków naturalnych zawierających w swej budowie wiązanie potrójne, może być kwas tarowy (6-oktadecynowy), będący składnikiem niektórych olejów pochodzenia roślinnego (rysunek 21) [244,245].



Rysunek 21. Wzory chemiczne przykładowych leków (tazaroten[®] i eniluracyl[®]) oraz naturalnego tłuszczu roślinnego (kwas tarowy), zawierających w swej budowie wiązanie potrójne [244,245].

W obszarze chemii organicznej znaczenie wiązania potrójnego nie sprowadza się jedynie do pełnienia roli uniwersalnej grupy funkcyjnej ulegającej wielu wcześniej przedstawionym transformacjom. Otóż niektóre alkinyny, czy raczej pochodzące od nich grupy: $(-C\equiv C-)_n$ ($n = 1, 2, \dots$), pełnią znacznie bardziej unikatową funkcję. Mianowicie, acetylen (będący najprostszym przedstawicielem alkinów) oraz wybrane układy o sprzężonych wiązaniach potrójnych (poliyny), stanowią również klasę cennych (z punktu widzenia projektowania molekularnego) π -sprzężonych łączników, zwanych także π -mostkami (ang. *π -spacer*, *π -bridge* lub *π -conjugated linkage*) [246,247]. Omawiane alkinowe łączniki (wraz z niebędącymi przedmiotem niniejszej pracy, lecz także szeroko stosowanymi łącznikami: winylowym oraz prostymi układami aromatycznymi, tj. benzen-1,4-diyl, tiofen-2,5-diyl, pirol-2,5-diyl, inne) [246-248] pozwalają w najprostszym ujęciu na efektywne

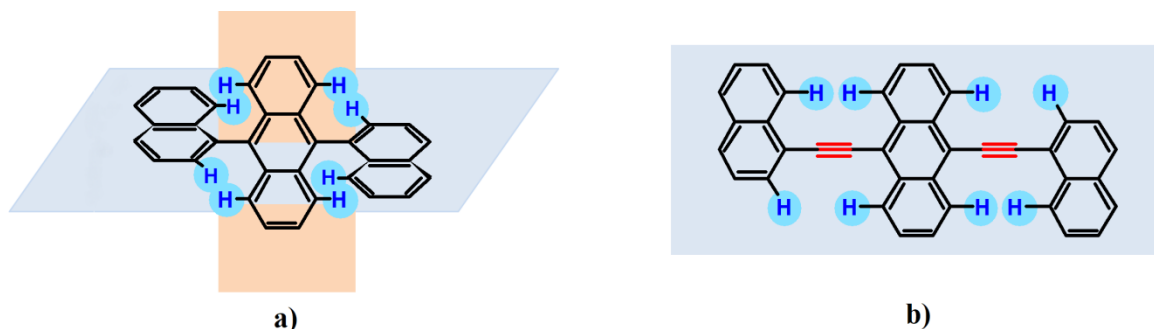
scalanie ze sobą domen (hetero)arylowych, najczęściej o przeciwnym charakterze elektrono- donorowym/akceptorowym (rysunek 22).



Rysunek 22. Wybrane przykłady najczęściej stosowanych π -mostków w układach organicznych [246-248].

Sprężone π -łączniki (wśród których czołowe miejsce zajmuje łącznik acetylenowy oraz 1,3-butadien-1,4-diolowy), wprowadzane do struktury materiałów molekularnych pozwalają nie tylko w szerokim zakresie modulować właściwości fizyko-chemiczne docelowych struktur, lecz także niwelują niektóre, niekorzystne efekty pojawiające się podczas bezpośredniego łączenia motywów (hetero)arylowych za pomocą wiązania pojedynczego. Przede wszystkim, w układach typu D- π -A (D – donor, A – akceptor) zmieniając rodzaj zastosowanego π -mostka, możliwy jest wpływ na wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku (ang. *intramolecular charge transfer*; *ICT*) a ściślej ujmując szerokość przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO oraz LUMO. Zmiana długości π -łącznika poliynowego pozwala także na modyfikowanie właściwości docelowych struktur, w tym układów luminescencyjnych, dedykowanych organicznej elektronice [246,249-251]. Ponadto, jeśli domeny (hetero)arylowe są łączone ze sobą za pomocą wiązania pojedynczego, wówczas wskutek występujących naprężeń sterycznych są względem siebie silnie skręcone, w efekcie czego π -koniugacja w obrębie całej molekuly jest nieefektywna i pogorszeniu ulegają właściwości optoelektronowe. Zastosowanie w tym przypadku sprężonego łącznika niweluje (lub wyraźnie zmniejsza) zawadę przestrzenną i pozwala na efektywniejsze nakładanie się orbitali π w obrębie całej molekuly (rysunek 23) [252]. Opisaną metodologię przyjęto również w niniejszej dysertacji wprowadzając do docelowych struktur (w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry) acetylenowy π -łącznik celem uzyskania efektywnej koniugacji

sprzężonych wiązań wielokrotnych (zagadnienie to zostanie szczegółowo omówione w części badawczej niniejszej pracy).



- a) silne oddziaływania steryczne, ograniczone sprzężenie połączonych motywów arylowych,
 b) brak oddziaływań sterycznych - efektywne sprzężenie połączonych motywów arylowych.

Rysunek 23. Łącznik acetylenowy jako efektywne narzędzie obniżające naprężenia steryczne pojawiające się w przypadku bezpośredniego (bez spejsera) łączenia domen (hetero)arylowych [252].

Przedstawiona w niniejszym podrozdziale mnogość zastosowań alkinów, zarówno terminalnych ($R-C\equiv CH$) jak i dipodstawionych ($R^1-C\equiv C-R^2$; $R^1=R^2$ lub $R^1\neq R^2$) wskazuje jak ważną grupę związków organicznych stanowią te pochodne. Co istotne, w syntezie omawianych układów acetylenowych, będących prekursorami do dalszych reakcji, jak i stanowiących produkty pochodzenia naturalnego, leki czy też bloki budulcowe, reakcja sprzęgania Sonogashiry zajmuje kluczowe miejsce. Sprzęganie to jest niezwykle efektywnym narzędziem wykorzystywanym do wprowadzania syntonu jakim jest wiązanie potrójne do cząsteczki celu. Pozostałe techniki syntezy tej klasy związków są w zasadzie metodami uzupełniającymi, za sprawą znacznie bardziej skomplikowanych procedur syntetycznych [245].

3. Część badawcza

3.1. Wprowadzenie

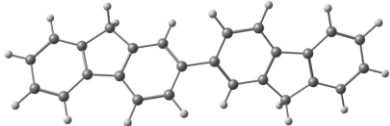
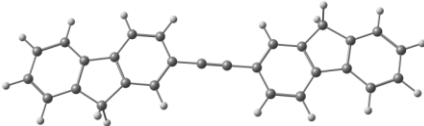
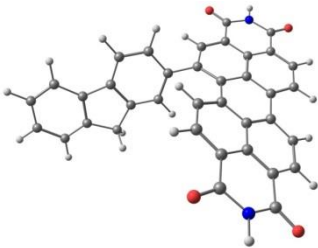
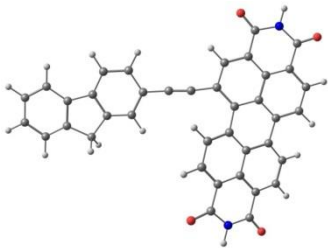
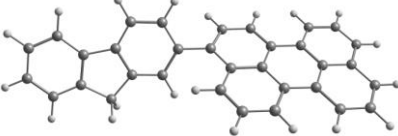
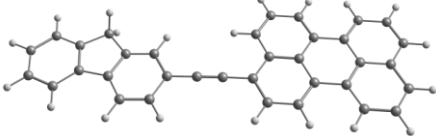
Jak przedstawiono w rozdziale pierwszym pt. "Cel i zakres pracy" głównym zamierzeniem niniejszej dysertacji było otrzymanie odpowiednio zaprojektowanych, złożonych struktur składających się z motywów aromatycznych lub/i heteroaromatycznych (dodatkowo funkcjonalizowanych) połączonych ze sobą mostkiem acetylenowym lub 1,3-butadiyn-1,4-diylowym. Chcąc osiągnąć założone cele syntetyczne należało wpięrw otrzymać odpowiednie półprodukty – mniej lub bardziej złożone, aby na końcu ścieżki syntetycznej połączyć je w struktury docelowe – poprzez spejser acetylenowy lub 1,3-butadiyn-1,4-diylowy. Uzyskane materiały docelowe zostały następnie przebadane pod kątem stabilności (TGA) i właściwości termicznych (DSC) a także wykazywanych właściwości optycznych (absorpcyjnych oraz emisyjnych w roztworze). Wspomniane badania wybranych właściwości nowych nanomateriałów pozwoliły wstępnie określić ich potencjał aplikacyjny gdy chodzi o zastosowanie w obszarze organicznej elektroniki. Kolejno, najbardziej interesujące układy zostały przetestowane jako luminescencyjne komponenty warstw aktywnych (luminofory) w organicznych diodach elektroluminescencyjnych. Wspomniane badania pre-aplikacyjne zrealizowano we współpracy z Zakładem Chemii Polimerów Uniwersytetu Śląskiego kierowanym przez Panią Profesor Ewę Schab-Balcerzak.

3.2. Wpływ mostka acetylenowego na efektywność sprzężenia pomiędzy łączonymi domenami (hetero)arylowymi – etap *chemistry in silico*

Jak już kilkakrotnie wspomniano, struktury docelowe były syntezowane na drodze łączenia mniej złożonych motywów strukturalnych za pomocą spejserów – acetylenowego (najczęściej) lub 1,3-butadiyn-1,4-diylowego – w kilku przypadkach. Obecność w strukturze materiałów docelowych mostka acetylenowego lub 1,3-butadiyn-1,4-diylowego uznano za kluczową dla oczekiwanych właściwości nowych materiałów molekularnych. Tezę tę sprawdzono przed rozpoczęciem syntez na kilku modelach pokazanych w tabeli 1. Był to etap *chemistry in silico* – tak istotny, gdy chodzi o współczesne podejście projektowania nowych struktur o oczekiwanych właściwościach. Dane zawarte w tabeli 1 pokazują jednoznacznie, iż połączenie aromatycznych, np. dwóch fluoren-2-ylu lub fluoren-2-ylu z perylenem (lub z PDI) za pomocą wiązania pojedynczego (czyli bezpośrednio) oznacza silne skrócenie obu połączonych fragmentów i tym samym dramatyczne ograniczenie sprzężenia pomiędzy nimi. Natomiast włączenie spejsersa acetylenowego pomiędzy łączone motywy aromatyczne

radycznie zmienia sytuację. Otóż kąt pomiędzy płaszczyznami, na których leżą łączone fragmenty jest bardzo mały lub zerowy – układ jest w pełni koplanarny. Oznacza to rozszerzenie układu π -elektronowego na całą, aromatyczną strukturę, co ma zasadniczy wpływ na właściwości takich struktur.

Tabela 1. Wpływ łącznika acetylenowego na kąt międzypłaszczyznowy względem łączonych domen aromatycznych, obliczony dla przykładowych układów zawierających w strukturze fluorenu w oparciu o metodę DFT.

Lp.	Układy z wiązaniem pojedynczym	Kąt [°] ^[a]	Układy z mostkiem acetylenowym	Kąt [°] ^[a]
1	 <i>Fluorene-Fluorene</i>	37,7	 <i>Fluorene-C≡C-Fluorene</i>	0
2	 <i>Fluorene-perylenodiimid</i>	54,8	 <i>Fluorene-C≡C-Perylene-diimide</i>	9,9
3	 <i>Fluorene-perylene</i>	54,9	 <i>Fluorene-C≡C-Perylene</i>	0

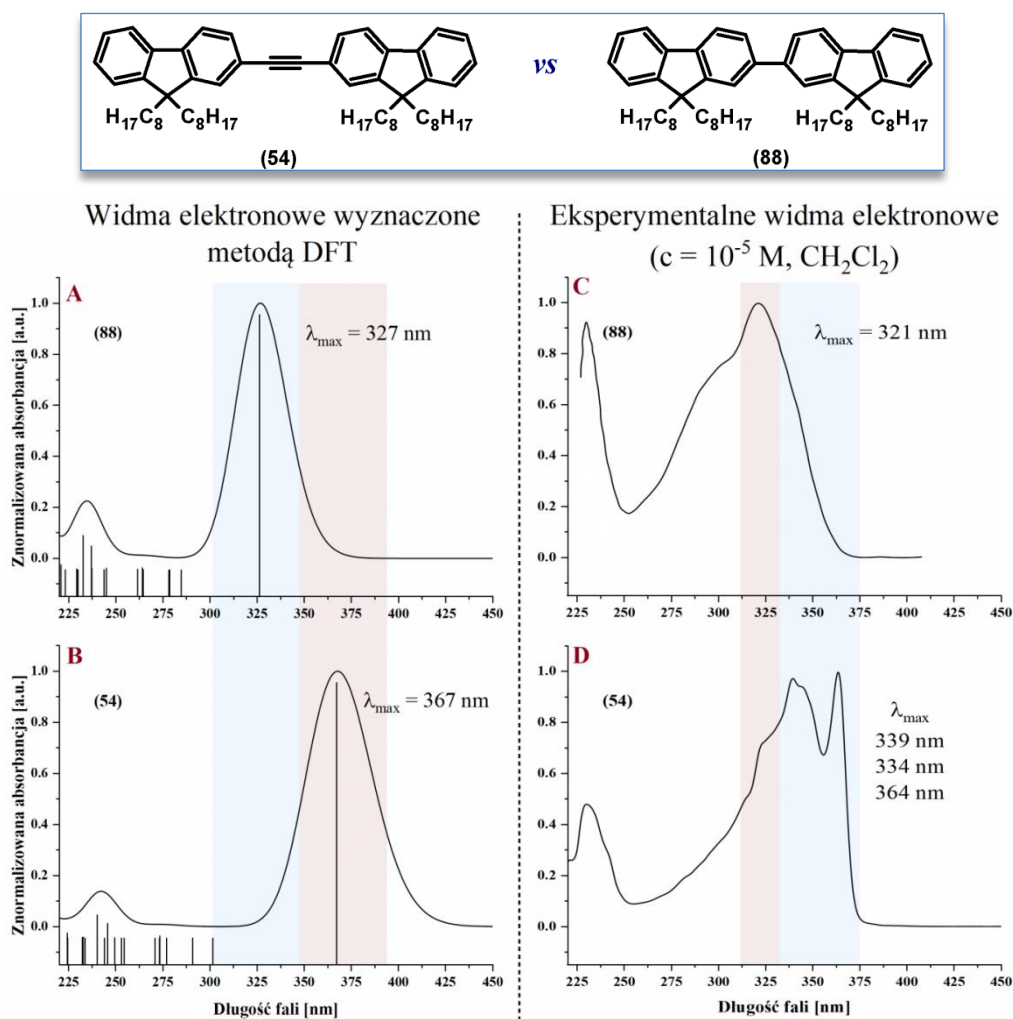
[a] Kąt wyliczony pomiędzy płaszczyznami motywów aromatycznych łączonych za pomocą wiązania pojedynczego lub mostka acetylenowego.

Dodatkowo, aby przedstawić jak ważną rolę pełni mostek acetylenowy w odniesieniu do właściwości optycznych materiałów molekularnych, dla dwóch modelowych układów (zawierających motywy fluorenylowe), dokonano porównawczego zestawienia widm elektronowych. Jako związki modelowe wytypowano: dipodstawioną acetylenową pochodną fluorenu (**54**, związek wchodzący w skład pierwszej grupy materiałów docelowych) oraz – otrzymaną na potrzeby niniejszych badań – pochodną zawierającą bezpośrednio połączone ze sobą jednostki fluorenylowe (**88**). Położenia pasm absorpcyjnych wyznaczono w oparciu

o metodę TD-DFT a także zarejestrowano eksperymentalnie w roztworze dichlorometanu ($c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) celem potwierdzenia słuszności przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych (rysunek 24).

W pierwszej kolejności na podstawie metody TD-DFT obliczono energię wertykalnych, singletowych przejść elektronowych oraz dokonano symulacji widm absorpcyjnych dla związków **54** i **88** (rysunek 24, widma **A** i **B**). Obliczenia wykazały, iż najniżej energetyczne przejście elektronowe przypisywane wzbudzeniu $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO) jest dla układu z łącznikiem acetylenowym (**54**) przesunięte batochromowo o 40 nm względem niskoenergetycznego pasma absorpcyjnego związku **88**. W dalszym etapie badań, poprawność zastosowanej metody obliczeniowej postanowiono zweryfikować porównując ją z danymi eksperymentalnymi (rysunek 24, widma **C** i **D**). Zarejestrowane widma absorpcyjne, ukazały iż metoda TD-DFT bardzo dobrze koreluje z eksperymentem. Otóż podobnie jak w przypadku metody obliczeniowej, w widmach eksperymentalnych badanych związków (**54** i **88**) obserwuje się zróżnicowanie położenia najniżej energetycznego (dominującego) pasma absorpcyjnego. Dla pochodnej z mostkiem acetylenowym (**54**) ekstremum absorpcji pojawia się przy 364 nm, natomiast dla układu zawierającego bezpośrednio połączone motywy fluorenylowe (**88**) maksimum absorpcji występuje przy 321 nm. Związek z mostkiem acetylenowym posiada zatem batochromowo przesunięte maksimum pasma emisji o 43 nm, co bardzo dobrze odzwierciedla zastosowaną metodę obliczeniową.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż obecność mostka acetylenowego w organicznych materiałach molekularnych ma znaczący wpływ na właściwości fotofizyczne, rzutując między innymi na energię (położenie) orbitali granicznych (HOMO/LUMO) a dokładniej precyzując szerokość przerwy energetycznej [248] – kluczowej zwłaszcza gdy mowa o potencjalnym zastosowaniu związków w obszarze materiałów elektroaktywnych. Jak widać, wyniki obliczeń DFT całkowicie potwierdzają zasadność przyjętej koncepcji łączenia różnych motywów aromatycznych (karbo- i/lub heterocyklicznych) za pomocą π -łączników (typu acetylenowego, 1,3-butadiyn-1,4-diolowego) celem uzyskania koplanarności finalnej struktury co ma istotny wpływ na właściwości fotofizyczne badanych układów.



Rysunek 24. Porównanie widm UV-Vis uzyskanych w oparciu o obliczenia metodą TD-DFT (**A, B**) oraz eksperyment (**C, D**), dla dwóch modelowych układów zawierających w strukturze motyw fluorenylowy (**54** oraz **88**).

3.3. Synteza prekursorów oraz molekularnych materiałów docelowych zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy

3.3.1. Wstęp

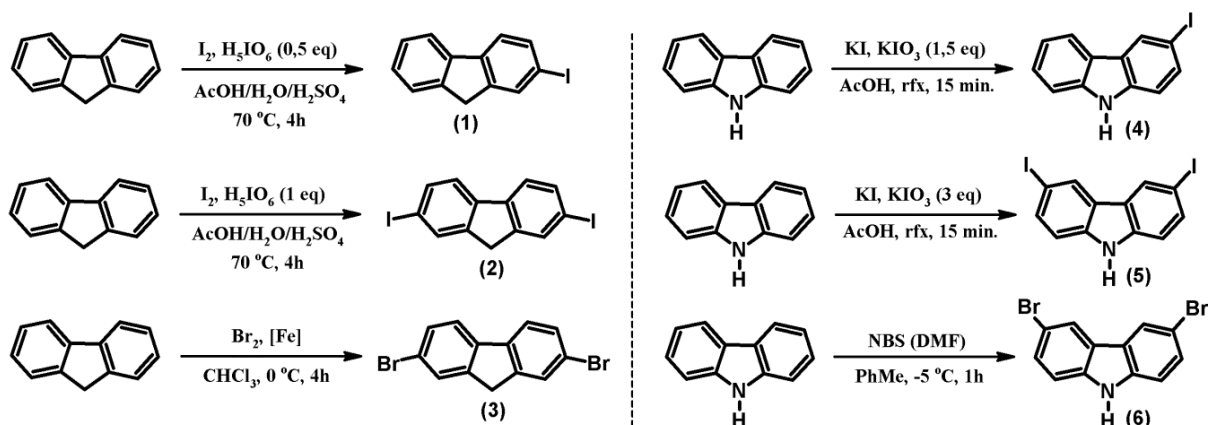
Kluczowym etapem w pracy badawczej była synteza stanowiących półprodukty do dalszych transformacji halogenowych, alkilowanych pochodnych fluorenu oraz karbazolu. Związki te były następnie przekształcane w oparciu o wybrane reakcje chemiczne (w tym: kondensację Ullmanna, aminowanie Buchwalda-Hartwiga, sprzęganie Sonogashiry) w znacznie bardziej rozbudowane prekursory docelowych układów luminescencyjnych. W finalnym etapie – korzystając z reakcji sprzęgania Sonogashiry – otrzymano docelowe materiały molekularne zawierające motywy (hetero)arylowe (fluorenylowy i/lub karbazylowy), połączone zarówno między sobą jak i innymi, wybranymi układami

aromatycznymi za pomocą łącznika acetylenowego lub (rzadziej) 1,3-butadiyn-1,4-diolowego.

3.3.2. Synteza prekursorów: halogenowe pochodne fluorenu oraz karbazolu

Jako punkt wyjściowy w pracy badawczej przyjęto otrzymanie jodowanych oraz bromowanych pochodnych fluorenu i karbazolu – związków aromatycznych stanowiących główne motywy strukturalne, obecne w związkach docelowych (schemat 12). Synteza zarówno diiodo- jak i dibromo- pochodnych fluorenu oraz karbazolu, była rezultatem zaobserwowanej, zróżnicowanej reaktywności omawianych związków względem reakcji kondensacji Ullmanna i aminowania Buchwalda-Hartwiga. Celem przeprowadzenia tych syntez (tzn. kondensacji i aminowania) z jak najwyższą wydajnością, postanowiono zatem otrzymać zarówno diiodo- jak i dibromo- pochodne fluorenu oraz karbazolu (schemat 12; związki **2**, **3**, **5** oraz **6**).

Reakcję jodowania handlowo dostępnego fluorenu przeprowadzono w środowisku wcześniej sporządzonej mieszaniny lodowatego kwasu octowego, siarkowego(VI) oraz wody. Jako czynnik generujący elektrofilowy jod zastosowano kwas nadjodowy (H_5IO_6) oraz sublimowany jod. Według niniejszej metody otrzymano zarówno 2-jodofluoren (**1**) jak i symetryczną diiodowaną pochodną, tj. 2,7-dijodofluoren (**2**), podwajając w tym przypadku ilość użytego do reakcji czynnika jodującego. Bromowaną pochodną fluorenu (**3**), uzyskano na drodze reakcji bromowania fluorenu (rozpuszczonego w chloroformie), stosując brom w obecności dodatku katalitycznej ilości sproszkowanego żelaza, stanowiącego prekursor tworzącego się podczas reakcji FeBr_3 . W odniesieniu do syntezy halogenowych pochodnych karbazolu, reakcję jodowania prowadzącą zarówno do produktu mono- jak i dipodstawienia jodem (odpowiednio związek **4** oraz **5**), zrealizowano z wykorzystaniem mieszaniny jodanu(V) potasu oraz jodku potasu w środowisku lodowatego kwasu octowego. Podobnie jak dla reakcji jodowania fluorenu, diiodowaną pochodną karbazolu (**5**) uzyskano zwielfokrotniając ilość dodawanego czynnika jodującego do mieszaniny reakcyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych warunków prowadzenia syntezy (tj. temperatura, czas). Ostatnią z halogenowych pochodnych karbazolu (**6**), otrzymano poprzez reakcję bromowania handlowo dostępnego karbazolu (rozpuszczonego w toluenie) za pomocą wcześniej sporządzonego, ochłodzonego roztworu NBS'u w dimetyloformamidzie.



Schemat 12. Synteza mono- oraz dihalogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu.

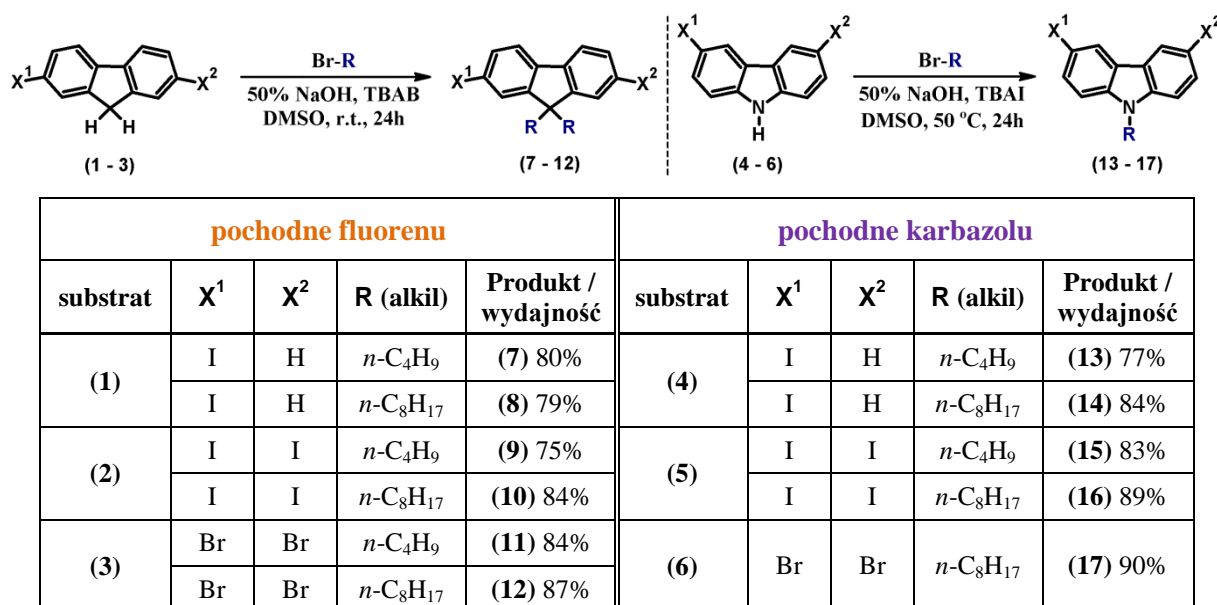
Jak przedstawiono w części literaturowej (w podrozdziale 2.2.1), istnieje szereg doniesień dotyczących efektywnych (pod względem wydajności) metod syntezy halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu. Znaczna część opisanych w literaturze metod bazuje na wyrafinowanych a przez to stosunkowo kosztownych reagentach generujących elektrofilową postać jodu lub bromu. Znane procedury wykorzystane na potrzeby niniejszej pracy, to metody oparte na względnie tanich i łatwo dostępnych reagentach, a ich dodatkowymi zaletami jest krótki czas prowadzenia syntezy, łatwość w wydzielaniu czystych produktów (z reguły poprzez krystalizację) oraz zadowalająca (a w przypadku reakcji bromowań nawet ilościowa) wydajność [253-256].

3.3.3. Synteza alkilowanych halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu

Ponieważ docelowe układy luminescencyjne, predestynowane jako luminofory w diodach typu OLED powinny stanowić tzw. szkła molekularne (charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością, podwyższoną stabilnością morfologiczną, elektrochemiczną a także prostotą stosowanych technik przetwórczych do pozyskiwania jednolitych warstw organicznych), dla otrzymanych halogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu przeprowadzono reakcję C- lub N-alkilowania w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego [257,258]. Jako wprowadzaną grupę alkilową zastosowano łańcuch *n*-butylowy lub *n*-oktylowy, w zależności od dalszej planowanej rozbudowy struktury, celem uzyskania właściwej solubilizacji docelowych układów.

Zarówno w przypadku alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu jak i karbazolu reakcję prowadzono w środowisku DMSO. Jako czynnik deprotonujący (prowadzący do powstania stabilizowanego rezonansowo karboanionu) zastosowano 50% wodny roztwór NaOH. Prekursorem wprowadzanej grupy alkilowej był (w zależności od

potrzeb) bromek *n*-butylowy lub *n*-oktylowy dodawany w niewielkim nadmiarze w stosunku do poddawanego alkilowaniu substratu. W odniesieniu do zastosowanego katalizatora przeniesienia międzyfazowego, stwierdzono iż korzystniej dla reakcji z udziałem pochodnych fluorenu jest stosować bromek tetrabutylamoniowy (TBAB), natomiast w przypadku N-alkilowań (pochodne karbazolu) jodek tetrabutylamoniowy (TBAI). Ponadto, zauważono iż przebieg reakcji alkilowania pochodnych karbazolu w podwyższonej temperaturze (50 °C), również poprawia wydajność omawianego procesu (schemat 13). Według opisanej metody otrzymano z zadowalającymi wydajnościami jedenaście alkilowanych halogenowych pochodnych fluorenu (7-12) i karbazolu (13-17), mających postać gęstych olei lub ciał stałych wykazujących bardzo dobrą rozpuszczalność w wielu komercyjnie dostępnych rozpuszczalnikach organicznych.



Schemat 13. Reakcja alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu.

3.3.4. Synteza halogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu z N-donorowymi motywami: karbazylowym lub N,N-difenyloaminowym

W dalszym etapie badań, alkilowane dihalogenowe pochodne fluorenu (9-12) oraz karbazolu (15-17), postanowiono rozbudować strukturalnie o układy monopodstawione N-donorowymi motywami (tj. karbazylowym lub N,N-difenyloaminowym). Opisywany etap zrealizowano w oparciu o reakcję kondensacji Ullmanna lub aminowanie Buchwalda-Hartwiga (schemat 14) [259,260].

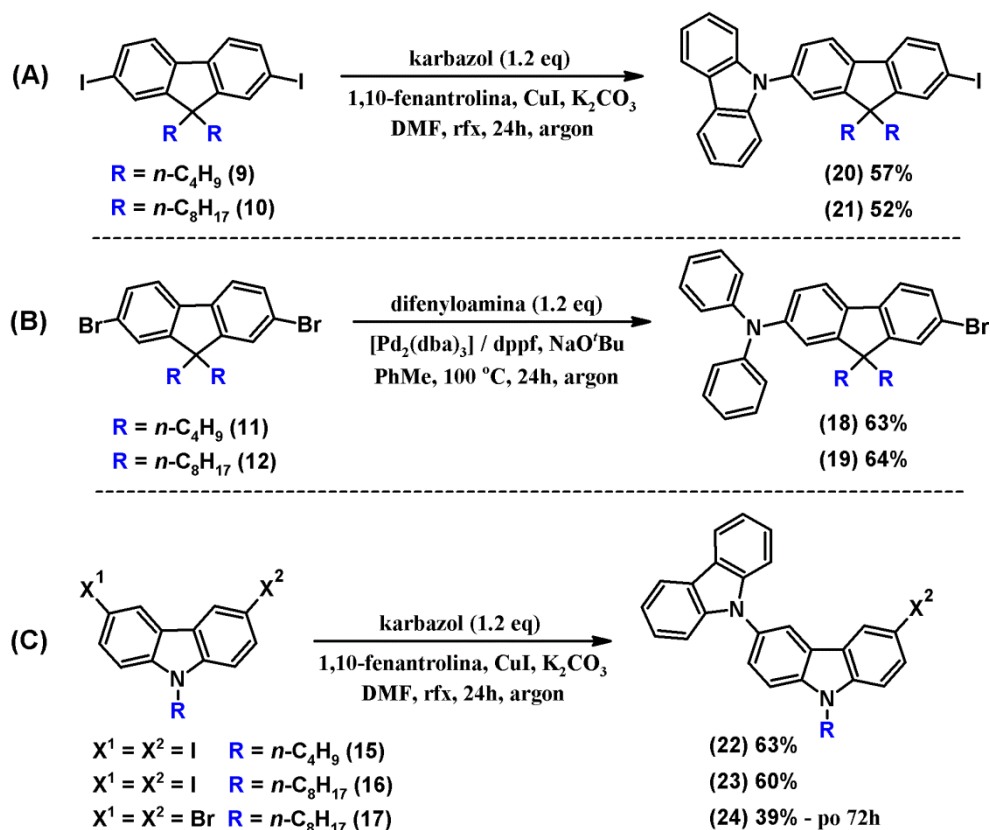
Układy selektywnie podstawione motywem karbazylowym otrzymano za pomocą katalizowanej związkami miedzi kondensacji Ullmanna (reakcje **A** oraz **C** na schemacie 14).

Podstawienie motywem N,N-difenyloaminowym wykonano natomiast przy pomocy katalizowanej kompleksami palladu reakcji aminowania Buchwalda-Hartwiga (reakcja **B**). Początkowo, syntezę zarówno z motywem karbazylowym jak i N,N-difenyloaminowym próbowano zrealizować w oparciu o kondensację Ullmanna. Zaobserwowano jednak, iż podczas udziału N,N-difenyloaminy (jako N-donorowego substratu), powstaje wiele produktów degradacji, przez co sama wydajność syntezy znacznie spada (o około 40%). Negatywny wynik w opisywanym przypadku jest prawdopodobnie konsekwencją prowadzenia reakcji w zbyt wysokiej temperaturze (przegrzewany DMF – 175 °C), będącej wymaganą w przypadku kondensacji Ullmanna i jednocześnie stanowiącej jedną z głównych jej wad (konieczność stosowania substratów o wysokiej stabilności termicznej). Napotkany problem z udziałem terminalnie podstawianej N,N-difenyloaminy rozwiązano za pomocą reakcji Buchwalda-Hartwiga, która pomimo konieczności stosowania kosztownych układów katalitycznych (np. $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]/\text{dppf}$), pozwala na prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszych warunkach temperaturowych (100 °C) [261].

Ponadto (jak wspomniano w podrozdziale 3.3.2), w stosunku do przeprowadzonych reakcji Ullmanna oraz Buchwalda-Hartwiga, zaobserwowano zróżnicowaną reaktywność bromowanych oraz jodowanych pochodnych fluorenu i karbazolu. Celem zobrazowania tych różnic, dwie halogenowe pochodne karbazolu (tj. **16** i **17**) poddano kondensacji Ullmanna z motywem karbazylowym. Stwierdzono, iż pochodna diiodowana (**16**) daje oczekiwany produkt reakcji (**23**) po okresie 24h z wydajnością 60%, podczas gdy analogiczny substrat bromowany (**17**) ulega przekształceniu w spodziewany produkt (**24**) po okresie 72h prowadzenia syntezy z wydajnością zaledwie 39%. Z tego względu do reakcji Ullmanna – z uwagi na polepszoną wydajność produktu monopodstawienia – stosowano odpowiednie jodopochodne, natomiast w przypadku aminowania Buchwalda-Hartwiga bromowane pochodne fluorenu.

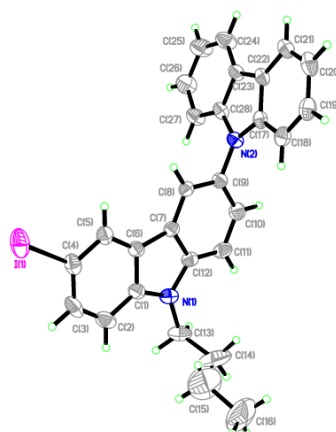
Dla obydwu reakcji, pozwalających na dołączanie do struktury motywu karbazylowego lub N,N-difenyloaminowego poprzez utworzenie wiązania C-N, największą regioselektywność syntezy przy jednoczesnym uzyskaniu najwyższej wydajności oczekiwanego produktu monopodstawienia osiągnano stosując 20% nadmiar N-donorowego substratu. Kondensację Ullmanna (w przypadku wszystkich wykorzystanych diiodopochodnych), prowadzono w tych samych warunkach termicznych (180 °C) oraz czasowych (24h). Jako aktywujący reakcję układ miedzioorganiczny stosowano jodek miedzi(I) wraz z 1,10-fenantroliną. Aminowanie Buchwalda-Hartwiga prowadzono w środowisku osuszonego toluenu w temperaturze 100 °C przez okres 24h. Jako układ

katalityczny dla opisywanej reakcji (z pomocą którego generowano aktywną formę katalityczną), wykorzystano będący na zerowym stopniu utlenienia kompleks palladu z dibenzylidenoacetone jako ligandem labilnym (tj. $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$) oraz dwukrotny nadmiar (w stosunku do źródła palladu) bidentnego liganda fosfinowego – dppf.



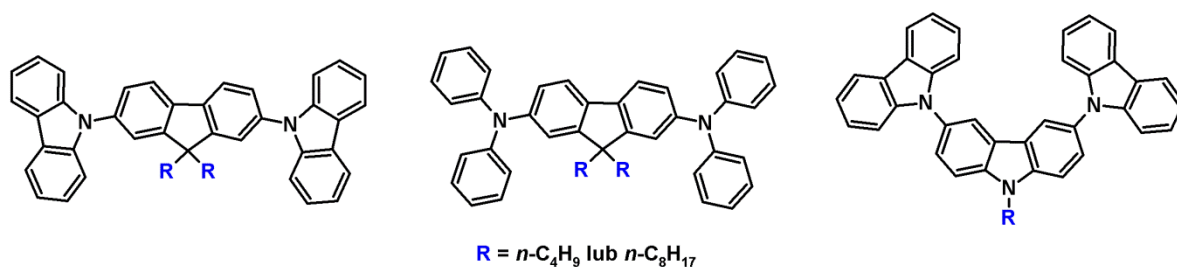
Schemat 14. Synteza halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu zawierających terminalnie dołączony motyw karbazyłowy lub N,N-difenyloaminowy w oparciu o reakcję kondensacji Ullmanna (A,C) lub aminowanie Buchwalda-Hartwiga (B).

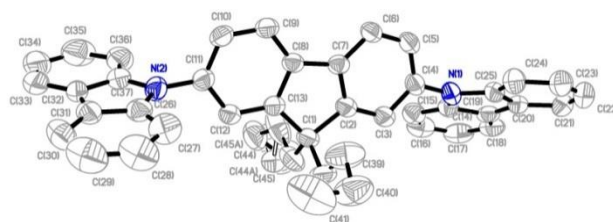
Budowę chemiczną otrzymanych związków (18-24) potwierdzono w oparciu o wykonane widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR oraz wysokorozdzielczą spektrometrię mas. Ponadto, dla pochodnej 22 wyhodowano monokryształy (pozostawiając do powolnego odparowania zatężony roztwór heksanu z chlorkiem metylenu – 5:1 v/v), które po osuszeniu poddano analizie rentgenostrukturalnej wyznaczając strukturę krystalograficzną omawianego związku (rysunek 25).



Rysunek 25. Struktura krystalograficzna (ORTEP) wyznaczona dla 3-jodo-N-butylo-6,9'-bikarbazolu (**22**).

Niezależnie od zastosowanej metody syntezy (kondensacja Ullmanna lub aminowanie Buchwalda-Hartwiga), jako produkt uboczny opisywanych reakcji otrzymywano (z wydajnościami rzędu kilku a nawet kilkunastu procent) związek w którym obydwie halogeny w substracie fluorenylowym lub karbazylowym zostały podstawione wykorzystywanym na potrzeby tej syntezy układem N-donorowym (rysunek 26). Tworzące się podczas reakcji uboczne produkty dipodstawienia scharakteryzowano za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H oraz ^{13}C NMR. Dodatkowo, podczas oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej zawierającej związek **20**, wyizolowano – odbierając z kolumny chromatograficznej jako ostatnie pasmo – zatężoną frakcję ubocznie powstającego dibutylofluorenu symetrycznie podstawionego motywem karbazylowym (2,7-bis(N-karbazylo)-9,9-dibutylofluoren). Z frakcji tej wyhodowano monokryształy, które poddane analizie rentgenostrukturalnej pozwoliły na uzyskanie struktury krystalograficznej – również przedstawionej na rysunku 26. Ponieważ jednak celem było otrzymanie z jak najlepszą wydajnością monopodstawionych układów (**18-24**), mogących być dalej modyfikowanymi w kierunku pożądaných (docelowych) materiałów, istotne podczas realizowanych syntez było ściśle przestrzeganie stechiometrii dotyczącej wprowadzanych do mieszaniny reakcyjnej substratów N-donorowych.





Rysunek 26. Wzory strukturalne powstających ubocznie pochodnych fluorenu oraz karbazolu dipodstawionych N-donorowymi motywami oraz struktura krystalograficzna (ORTEP) uzyskana dla dibutylofluorenu dipodstawionego motywem karbazylowym.

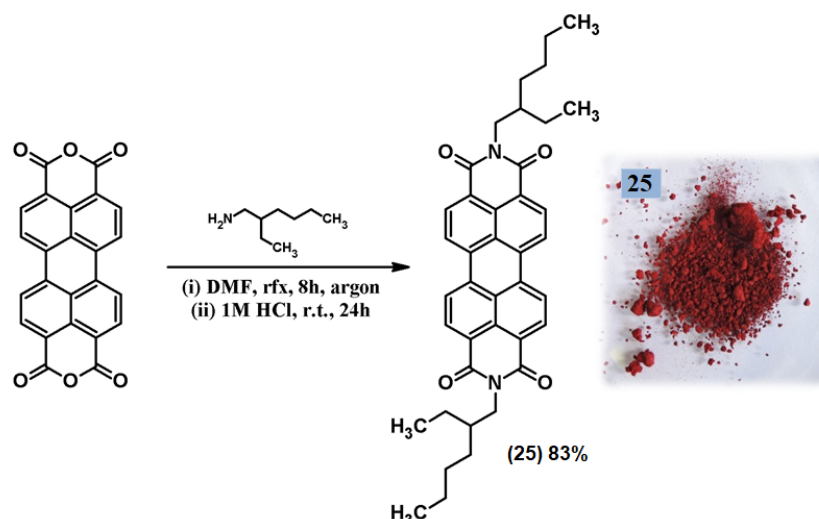
Poza układami przedstawionymi na schemacie 14 – w ramach syntezy opisywanej grupy związków – próbowano również otrzymać (uzupełniającą możliwy szereg kombinacji pomiędzy fluorenem, karbazolem a dwoma N-donorowymi motywami) pochodną, będącą wynikiem połączenia motywu N,N-difenyloaminowego z halogenową pochodną karbazolu (schemat 15). Jednakże pomimo wielu prób syntezy opisywanego układu, zarówno poprzez aminowanie Buchwalda-Hartwiga (w kilku wariantach katalitycznych) jak i syntezę w oparciu o kondensację Ullmanna nie udało się otrzymać spodziewanego produktu reakcji.



Schemat 15. Zakończona niepowodzeniem synteza halogenowej pochodnej karbazolu z motywem N,N-difenyloaminowym.

3.3.5. Dwuetapowa droga syntezy bromowanej pochodnej perylenodiimidu

Kluczowy substrat w syntezie docelowych pochodnych perylenodiimidu (związki **81-86**; podrozdział 3.3.18), stanowiący bromowany prekursor PDI (**26**), otrzymano na drodze dwuetapowej ścieżki syntetycznej. W pierwszym etapie (znacznie łatwiejszym od etapu drugiego – bromowania), handlowo dostępny dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego poddano reakcji imidyzacji z wykorzystaniem 2-etyloheksyloaminy w środowisku wrzącego DMF-u uzyskując z wydajnością 83% N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**25**) [262] (schemat 16).

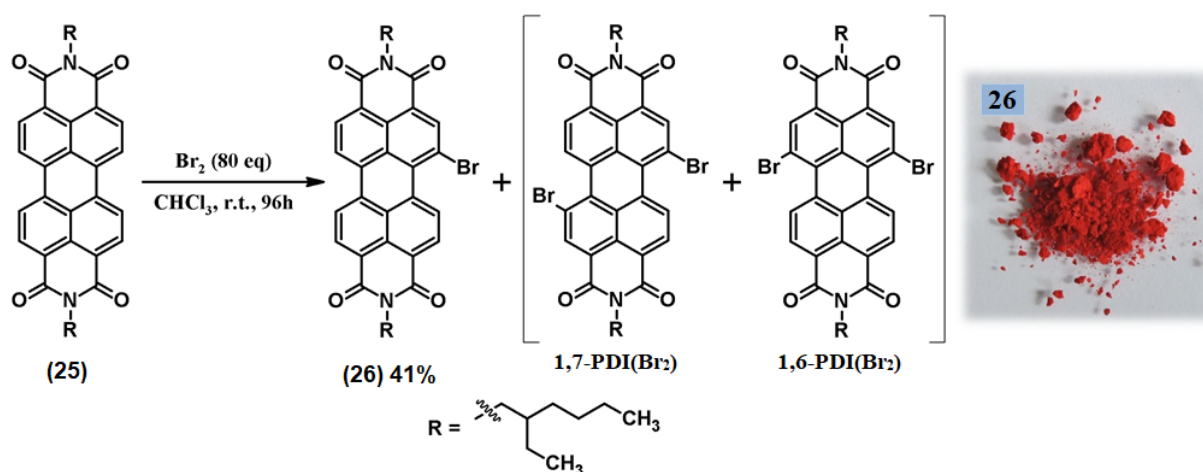


Schemat 16. Reakcja imidyzacji dibezwodnika perylenowego oraz postać otrzymanego produktu: N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu (**25**).

W następnym etapie uzyskany diimid perylenu (**25**) poddano bromowaniu. Reakcję (zgodnie z literaturową procedurą [263]) prowadzono w środowisku chloroformu w temperaturze pokojowej, przy udziale zastosowanego w 80-krotnym nadmiarze (w stosunku do PDI) bromu. Syntezę prowadzono przez okres 96h monitorując – za pomocą techniki TLC – w 12 godzinnych odstępach czasu postęp reakcji, w tym zanikanie substratu poddawanego bromowaniu oraz ilość ubocznie tworzących się regioizomerów 1,6- i 1,7-dibromowania (schemat 17).

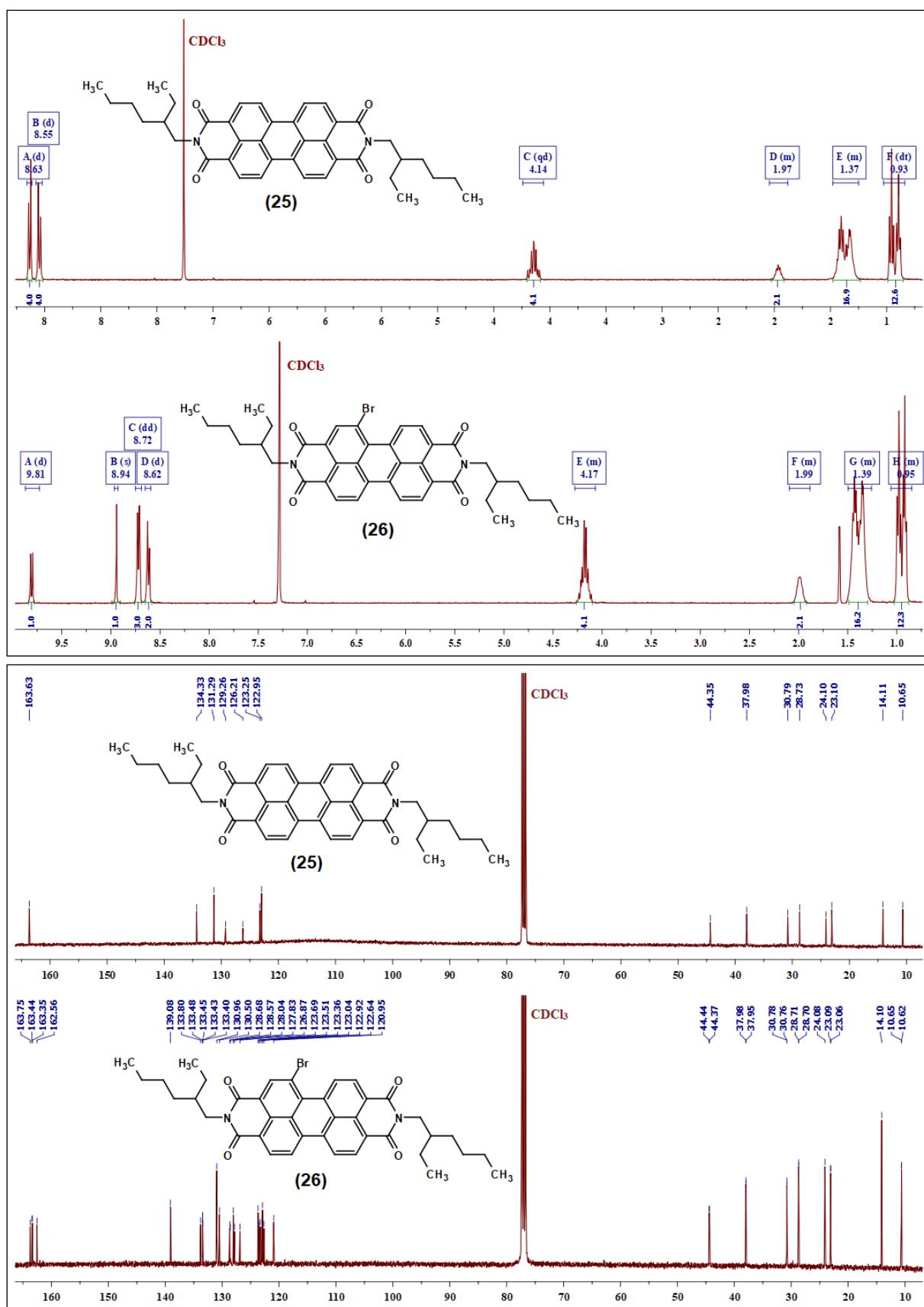
Na podstawie przeprowadzonej reakcji stwierdzono, iż czas podany w literaturze dla opisywanej syntezy (28h) jest zbyt krótki, ponieważ ilość powstającego w tym czasie produktu monopodstawienia (**26**) odpowiada wydajności rzędu 20% (wydajność tworzących się produktów dibromowania – 12%). Korzystniej jest wydłużyć reakcję o dodatkowe 68h, co podnosi wydajność pożądanego produktu do 41% (mieszanina 1,6- oraz 1,7-dibromo – 22%), jednocześnie sprawiając iż w większym stopniu ulega konwersji diimidowa pochodna perylenu (**25**). Chcąc zwiększyć wydajność reakcji bromowania PDI, w ramach pracy przeprowadzono także próby modyfikacji dotyczące ilości i źródła stosowanego do reakcji czynnika bromującego a także temperatury prowadzenia syntezy. Zaobserwowano iż 80-krotny nadmiar bromu stanowi jednak optymalną równowagę pomiędzy ilością tworzących się produktów a wykorzystanym do reakcji substratem. Zmniejszenie ilości bromu (do 60 eq), powoduje obniżenie tworzących się w niniejszej reakcji produktów (**26** oraz 1,6-PDI(Br₂) i 1,7-PDI(Br₂)), z kolei podwyższenie stężenia w mieszaninie reakcyjnej bromu (do 100 eq), wyraźnie zwiększa tworzenie się produktów ubocznego

dibromowania (niestety nie objawiające się równoczesnym zwiększaniem wydajności tworzenia się produktu monopodstawienia). Próba wykorzystania do reakcji „łagodniejszego” źródła generującego elektrofilowy brom – NBS-u, także nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Czas prowadzenia syntezy wzrósł do około 156h (6 dni oraz 12h) a finalnie wydajność syntezy wyniosła 34% (choć zaobserwowano mniejszą ilość powstających podczas reakcji produktów dibromowania – odpowiadająca 13% wydajności syntezy). Dodatkowo, określono że temperatura w jakiej prowadzona jest reakcja ma kluczowy wpływ na stosunek tworzącego się produktu monopodstawienia (**26**) oraz ubocznie powstających pochodnych dipodstawionych bromem. Ogrzanie mieszaniny reakcyjnej do temperatury 50 °C (wzrost o 25 °C), powoduje co prawda skrócenie czasu trwania reakcji do 24h, lecz sprawia iż synteza przebiega wyraźnie w kierunku tworzenia się mieszaniny (niepożądanych w rozpatrywanym przypadku) regioizomerów dibromowania (wydajność **26** – 12%, wydajność 1,6-PDI(Br₂) i 1,7-PDI(Br₂) – 77%).



Schemat 17. Reakcja bromowania N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimidu prowadząca do otrzymania oczekiwanego monopodstawionego produktu reakcji (**26**) oraz mieszaniny regioizomerów (1,6- i 1,7-) w wyniku ubocznie zachodzącego dibromowania.

Prawidłowość przebiegu reakcji i uzyskanie właściwych pochodnych do dalszych syntez (najpierw perylenodiimidu (**25**) a w następnym etapie produktu bromowania (**26**)), potwierdzono (poza uzupełniającą techniką HRMS) w oparciu o wykonane widma ¹H oraz ¹³C NMR. Zmiana struktury widma PDI (zarówno ¹H jak i ¹³C) spowodowana zaburzeniem symetrii na wskutek wprowadzenia atomu bromu do cząsteczki perylenodiimidu jest bardzo wyraźna i pozwala w pełni scharakteryzować uzyskane związki (rysunek 27).



Rysunek 27. Zestawienie widm ^1H i ^{13}C NMR perylenodiimidu (**25**) oraz bromowanej pochodnej PDI (**26**).

3.3.6. Reakcje bromowania prekursorów związków docelowych zawierających motywy antracenu oraz perylenu

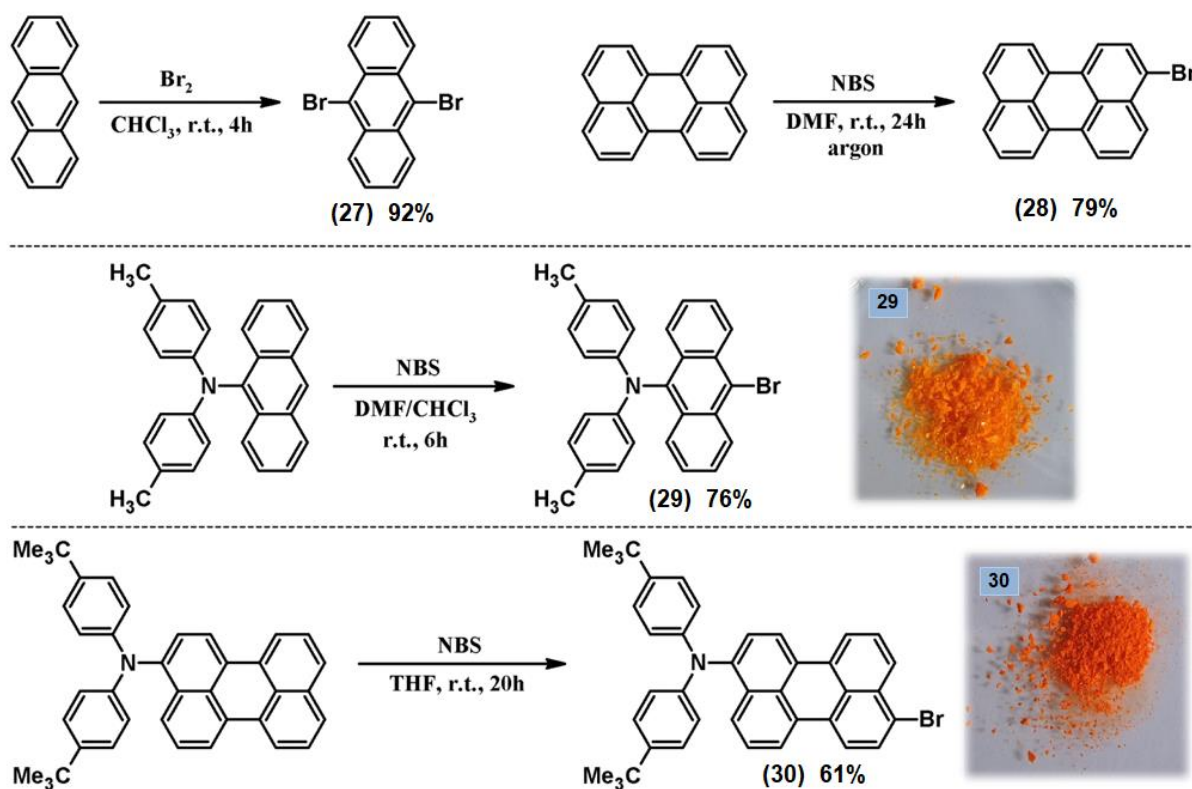
W kolejnym etapie pracy eksperymentalnej, przystąpiono do otrzymania grupy bromowanych pochodnych antracenu oraz perylenu – prekursorów docelowych materiałów molekularnych połączonych (poprzez mostek acetylenowy) z zaprojektowanymi układami zawierającymi motywy przewodnie (tj. fluorenylowy i/lub karbazylowy). Bromowane pochodne antracenu oraz perylenu (schemat 18) to wraz z opisaną we wcześniejszym podrozdziale halogenową pochodną PDI (**26**), grupa związków, z których finalnie uzyskano większość przedstawionych w pracy docelowych materiałów luminescencyjnych. Zaprezentowane na schemacie 18 związki **27-30** otrzymano w oparciu o procedury opisane w literaturze [264-267].

Handlowo dostępny antracen przeprowadzono z 92% wydajnością w dibromowaną pochodną (**27**) wkraplając chloroformowy roztwór bromu do układu zawierającego antracen rozpuszczony w chloroformie. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 4h. Powstający podczas syntezy bromowodór pochłaniano w wodzie, w ogólnie znany sposób. Z kolei nadmiar pozostałego po reakcji bromu oddestylowano wraz z chloroformem stosując typową aparaturę do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (z użyciem pompki wodnej).

Bromowaną pochodną perylenu (**28**) otrzymano przeprowadzając reakcję z udziałem NBS-u jako źródłem bromu w roztworze N,N-dimetyloformamidu. Syntezę zrealizowano z wydajnością 79%, uzyskując finalny produkt (3-bromoperylen) o czystości 92%. Stopień czystości otrzymanego związku określono na podstawie analizy widma ^1H NMR, stwierdzając iż zanieczyszczenie to nieprzereagowany perylen. Podjęte próby uzyskania całkowicie czystego związku **28** poprzez oczyszczanie metodą krystalizacji (z pentanu oraz heksanu), chromatografii kolumnowej (stosując *n*-pentan jako fazę ruchomą o najmniejszym indeksie polarności) nie przyniosły zadowalających efektów. Jednakże perylen nie stanowił przeszkody w realizacji następnego etapu i efektywnie był usuwany podczas chromatografii kolumnowej stosowanej przy oczyszczaniu związku **32**. Należy dodać, że możliwość użycia około 92% 3-bromoperylenu jest zaletą stosowanej procedury – oznacza oszczędność czasu i odczynników.

Reakcję bromowania dwóch pozostałych związków, stanowiących trzeciorzędowe aromatyczne aminy przeprowadzono z udziałem NBS-u jako czynnika bromującego. Obie pochodne stanowią układy N-donorowe silnie aktywujące (dwa podstawniki fenylowe oraz

odpowiednio dołączony podstawnik antracenyowy lub perylenowy) motywy aromatyczne na atak elektrofilowy. Aby wyeliminować tworzenie się ubocznych produktów di- oraz tribromowania, zaprojektowane aminy posiadają dodatkowe grupy alkilowe (metylową lub *tert*-butylową) obecne w obu podstawnikach fenylowych w pozycji *para*. Dzięki temu bromowanie ma miejsce jedynie w jednostce antracenu lub perylenu. W przedstawiony sposób bromowanie aminy z motywem antracenyowym przeprowadzono w czasie 6h z 76% wydajnością reakcji, natomiast bromowanie aminy zawierającej podstawnik perylenowy zrealizowano w czasie 20h z 61% wydajnością.



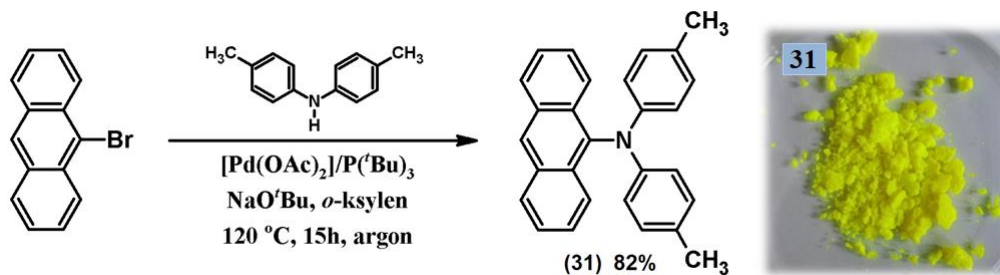
Schemat 18. Reakcje bromowania antracenu, perylenu oraz układów stanowiących trzeciorzędowe aminy aromatyczne zawierające podstawnik antracenyowy lub perylenowy.

3.3.7. Synteza trzeciorzędowych aromatycznych amin zawierających motyw antracenyowy lub perylenowy

Otrzymanie trzeciorzędowych amin aromatycznych zawierających w swej strukturze podstawnik antracen-9-yłowy (**31**) lub perylen-3-yłowy (**32**) zrealizowano w oparciu o reakcję aminowania Buchwalda-Hartwiga (schemat 19 oraz 20) [266,267]. Jako układ katalityczny podczas syntezy obydwu opisywanych związków zastosowano fosfinowy kompleks palladu generowany *in-situ* z $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (1% w stosunku do poddawanego

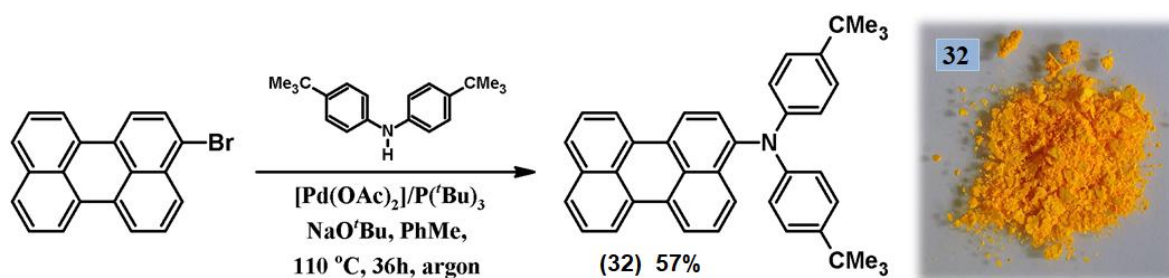
aminowaniu bromoarenu) i tri(*tert*-butylo)fosfiny (dwa ekwiwalenty w stosunku do użytego źródła palladu).

W odniesieniu do pierwszej z opisywanych reakcji (schemat 19), pochodną **31** uzyskano z wydajnością 82% (z handlowo dostępnego 9-bromoantracenu), prowadząc syntezę w *o*-ksylenie w temperaturze 120 °C przez okres 15 godzin (przebieg reakcji monitorowano za pomocą techniki TLC – określając w czasie stopień przereagowania 9-bromoantracenu).



Schemat 19. Synteza oraz postać aminy zawierającej motyw antracenowy.

Do syntezy drugiej aromatycznej aminy (związek **32**) wykorzystano wcześniej otrzymany 3-bromoperylen (schemat 20). Wydajność syntezy w oparciu o literaturową procedurę [267] wyniosła 44%, natomiast po dokonaniu niewielkich modyfikacji opisywany związek zsyntezowano ostatecznie z 57% wydajnością. Próbuąc zwiększyć wydajność syntezy (z literaturowych 44%), próbowano znaleźć bardziej efektywny układ katalityczny. Testowano układy: [Pd₂(dba)₃]/P(*t*-Bu)₃ i [Pd₂(dba)₃]/dppf, jednakże nie przyniosło to spodziewanych rezultatów. Pierwszy z wyżej wymienionych układów katalitycznych okazał się być całkowicie nieaktywny w opisywanej reakcji, natomiast drugi (z dppf) był mniej efektywny od zastosowanego pierwotnie (wydajność **32** – 40%). Użycie do reakcji wyżej wrzącego *o*-ksylenu (144 °C) zamiast stosowanego (według literaturowej metody) toluenu (110 °C), również nie przyniosło oczekiwanych rezultatów – nie obserwowano istotnych zmian dotyczących wydajności **32**. Natomiast kluczowy okazał się być czas prowadzenia syntezy: wydłużenie czasu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej o dodatkowe 12h (z 24 podawanych w literaturze do 36h), pozwoliło na zauważalny wzrost wydajności reakcji z 44% (po 24h) do 57% (po 36h ogrzewania).



Schemat 20. Synteza i postać trzeciorzędowej aminy zawierającej w swej strukturze motyw perylenowy.

3.3.8. Synteza trimetylosililoetynyowych pochodnych (hetero)arenów w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry

W dalszym etapie badań, na potrzeby syntezy docelowych materiałów – zawierających w strukturze motywy aryłowe/heteroaryłowe połączone poprzez mostek acetylenowy – grupa wybranych halogenowych półproduktów została przeprowadzona w pochodne etynyłowe zabezpieczone grupą TMS. Syntezy zrealizowano w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry z TMSA (trimetylosililoacetylenem) [268-270].

Jako związek modelowy z pomocą którego określono rodzaj i ilość najbardziej efektywnego układu katalitycznego do sprzęgania Sonogashiry, posłużył 2-jodo-9,9-dioktylofluoren (**8**). Ponadto, dla reakcji modelowej z udziałem pochodnej **8**, testowano różne warunki, tj. czas i temperaturę prowadzenia syntezy (tabela 1). W opisywanej reakcji każdorazowo stosowano 200 mg jodowanej pochodnej fluorenu (**8**) oraz 60 μ l (1.2 eq) TMSA. Zastosowana skala reakcji stanowiła najmniejszą jaka technicznie była możliwa do przeprowadzenia z uwagi na ilość odmierzanego TMSA. Dodatkowo, jako iż wykonywane próby (za wyjątkiem testów określających wpływ temperatury) były realizowane we wrzącej trietyloaminie, w reakcji stosowano 20% nadmiar TMSA, mając na uwadze możliwość niepożądanego oddestylowania substratu sililowanego wskutek znacznych różnic pomiędzy temperaturą prowadzenia syntezy a temperaturą wrzenia biorącego w niej udział TMSA (89 vs 53 °C). Wszystkie niżej opisane próby realizowano w wysokiej, szklanej ampule laboratoryjnej (ang. *Schlenk flask*) zabezpieczonej gumowym septum, której górna część (wystająca ponad łaźnię olejową) stanowiła jednocześnie element chłodzący, pozwalający na skroplenie się powstających podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej par wrzącego rozpuszczalnika i TMSA.

W pierwszej kolejności próbom aktywności poddano pięć wybranych układów katalitycznych, a ściślej ujmując pięć układów zawierających różne źródła palladu, gdyż jako

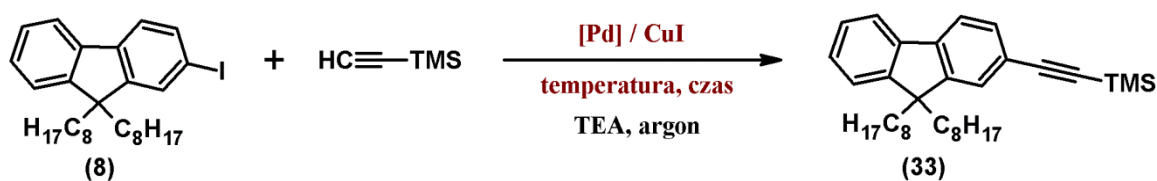
kokatalizator każdorazowo stosowano jodek miedzi(I), będący aktywatorem z pomocą którego generowano *in-situ* acetylenki miedzi(I) [225]. Spośród przebadanych układów katalitycznych, najbardziej efektywnym okazał się być kompleks zawierający pallad na zerowym stopniu utlenienia, tj. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, pozwalający na przeprowadzenie opisywanej reakcji z wydajnością 75%. Natomiast najmniej aktywnym układem katalitycznym był chlorek palladu(II) wraz z równomolową ilością jodku miedzi(I), dający produkt reakcji z 6% wydajnością (określoną na podstawie analizy widma ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej). Wydajność uzyskaną przy udziale $[\text{PdCl}_2]/\text{CuI}$ zwiększono wyraźnie (do 33%), stosując w kolejnej próbie chlorek palladu(II) z dodatkiem dwóch ekwiwalentów trifenylfosfiny. Zaobserwowany wzrost wydajności reakcji prowadzonej w obecności fosfiny, jest z pewnością konsekwencją tworzenia się w trakcie ogrzewania mieszaniny związków palladu (w tym związków koordynacyjnych), pozwalających na efektywniejsze generowanie aktywnej w omawianym sprzęganiu 14-elektronowej formy katalitycznej. Ponadto, podobną tendencję zauważono stosując układ zawierający kompleks palladu na drugim stopniu utlenienia, tj. $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ oraz – używając w następnej próbie – ten sam układ katalityczny jednak z dodatkiem dwóch ekwiwalentów trifenylfosfiny. Wydajność reakcji w pierwszym przypadku wyniosła 54%, natomiast gdy zastosowano dodatkową ilość fosfiny wzrosła do 66%. To również konsekwencja ułatwionego przejścia kompleksu palladu(II) na zerowy stopień utlenienia a także zwiększonej stabilizacji generowanej *in-situ* aktywnej, 14-elektronowej formy katalitycznej przy udziale dodatkowej ilości fosfiny. W dalszych próbach, dla najbardziej efektywnego układu katalitycznego, tj. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{CuI}$, testowano wpływ udziału procentowego katalizatora w mieszaninie reakcyjnej na wydajność oczekiwanego produktu. Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, iż przebieg reakcji z udziałem 8% molowych $\text{Pd}^{(0)}/\text{Cu}^{(I)}$ (w stosunku do substratu halogenowego), jest najkorzystniejszy i pozwala na uzyskanie 77% wydajności dla omawianej reakcji.

Opisane dotąd próby w stosunku do rozpatrywanej reakcji sprzęgania Sonogashiry, bazowały na wyłonieniu najlepszego układu katalitycznego oraz określeniu optymalnej ilości dodatku wytypowanego katalizatora. Warunki reakcji (tj. temperatura oraz czas prowadzenia syntezy) były dla każdej z opisanych prób parametrami stałymi co pozwoliło na wyeliminowanie ich wpływu na wydajność syntezy. W kolejnych testach zdefiniowano zatem wpływ temperatury na wydajność reakcji, prowadząc modelową reakcję w temperaturze pokojowej, a także w temperaturze 50 i 80 °C. Na podstawie wykonanych testów, określono iż prowadzenie reakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika jest zbyteczne (nadmierne), ponieważ już w 50 °C uzyskiwana jest oczekiwana 76% wydajność syntezy. Jednocześnie,

stwierdzono że zastosowanie w opisywanym przypadku temperatury pokojowej (pomimo użycia w sprzęganiu Sonogashiry wysoce reaktywnej jodowanej pochodnej – **8**) jest niewystarczające, gdyż powstający produkt reakcji (**33**) jest po tym samym czasie uzyskiwany z nieco mniejszą wydajnością wynoszącą 60%.

Ostatecznie, określwszy dla rozpatrywanej reakcji najbardziej efektywny układ katalityczny, tj. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{CuI}$, udział procentowy katalizatora (8% molowych) oraz temperaturę w jakiej najkorzystniej prowadzić syntezę (50 °C), przeprowadzono próby mające na celu ustalenie czasu potrzebnego dla uzyskania maksymalnej wydajności oczekiwanego produktu. W oparciu o wspomniane próby, stwierdzono iż czas wymagany celem osiągnięcia maksymalnej wydajności (w tym przypadku 79%) wynosi 20h. Dalsze przedłużanie czasu reakcji nie prowadzi do wzrostu konwersji i wydajności produktu sprzęgania.

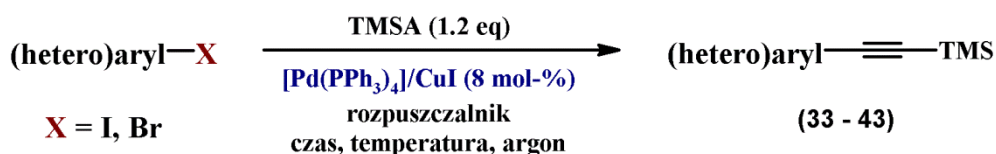
Tabela 2. Optymalizacja wybranych czynników w reakcji sprzęgania Sonogashiry z udziałem halogenowej pochodnej **8** oraz TMSA w środowisku trietyloaminy.



Lp.	Układ katalityczny $[\text{Pd}]/\text{CuI}$	Wydajność reakcji [%] ^[a]
1	$[\text{PdCl}_2] / \text{CuI}$	6 ^[b]
2	$[\text{PdCl}_2] / \text{PPh}_3$ (2 eq) / CuI	33
3	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4] / \text{CuI}$	75
4	$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2] / \text{CuI}$	54
5	$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2] / \text{PPh}_3$ (2 eq) / CuI	66
Do reakcji zastosowano 0.39 mmol (200 mg) pochodnej 8 oraz 1.2 eq TMSA. Udział procentowy testowanych układów katalitycznych: $[\text{Pd}]$ 10 mol-% i CuI 10 mol-%. Reakcje prowadzono w bezwodnej trietyloaminie przez okres 24h w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. [a] wydajność wydzielonego produktu. [b] wydajność określona na podstawie analizy widma ^1H NMR.		
Lp.	Udział procentowy $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]/\text{CuI}$	Wydajność reakcji [%] ^[a]
6	2 mol-%	49
7	5 mol-%	70
8	8 mol-%	77
9	10 mol-%	76
Do reakcji zastosowano 0.39 mmol (200 mg) pochodnej 8 i 1.2 eq TMSA. Reakcje prowadzono w bezwodnej trietyloaminie przez okres 24h w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. [a] wydajność wydzielonego produktu.		

Lp.	Temperatura [°C]	Wydajność reakcji [%] ^[a]
10	r.t.	60
11	50	76
12	80	76
Do reakcji zastosowano 0.39 mmol (200 mg) pochodnej 8 oraz 1.2 eq TMSA. 8 mol-% [Pd(PPh ₃) ₄] i CuI. Reakcje prowadzono w bezwodnej trietyloaminie przez okres 24h. [a] wydajność wydzielonego produktu.		
Lp.	Czas [h]	Wydajność reakcji [%] ^[a]
13	4h	60
14	12h	63
15	20h	79
16	28h	77
Do reakcji zastosowano 0.39 mmol (200 mg) pochodnej 8 oraz 1.2 eq TMSA. 8 mol-% [Pd(PPh ₃) ₄] i CuI. Reakcje prowadzono w bezwodnej trietyloaminie w temperaturze 50 °C. [a] wydajność wydzielonego produktu.		

W oparciu o otrzymane wyniki dla modelowej reakcji krzyżowego sprzęgania Sonogashiry z udziałem jodowanej pochodnej fluorenu (**8**) oraz TMSA, analogicznymi transformacjom poddano szereg bromo- oraz jodoarenów (heteroarenów). Jako układ katalityczny do sprzęgania Sonogashiry z TMSA – ze względu na wcześniej opisaną wysoką efektywność – stosowano [Pd(PPh₃)₄]/CuI w ilości odpowiadającej 8% molowym w przeliczeniu na jodowany lub bromowany (hetero)aryl użyty do niniejszej reakcji (schemat 21).



Schemat 21. Reakcja sprzęgania Sonogashiry prowadząca do otrzymania pochodnych etynylowych zabezpieczonych grupą TMS (**33-43**).

Łącznie uzyskano jedenaście trimetylosililoetynylowych pochodnych (**33-43**), pokazanych na rysunku 28. Dla substratów jodowanych biorących udział w opisywanym sprzęganiu, syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C. Natomiast w przypadku prekursorów bromowanych, reakcję realizowano w temperaturze 80 °C (gdy rozpuszczalnikiem była trietyloamina) lub w 60 °C kiedy z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność bromowanego substratu w samej trietyloaminie konieczne było zastosowanie mieszaniny tetrahydrofuranu z trietyloaminą (5:1 v/v). Wyjątek stanowiło sprzęganie Sonogashiry z 9-bromoantracenenem (dające jako produkt reakcji związki **35**), w przypadku którego syntezę prowadzono

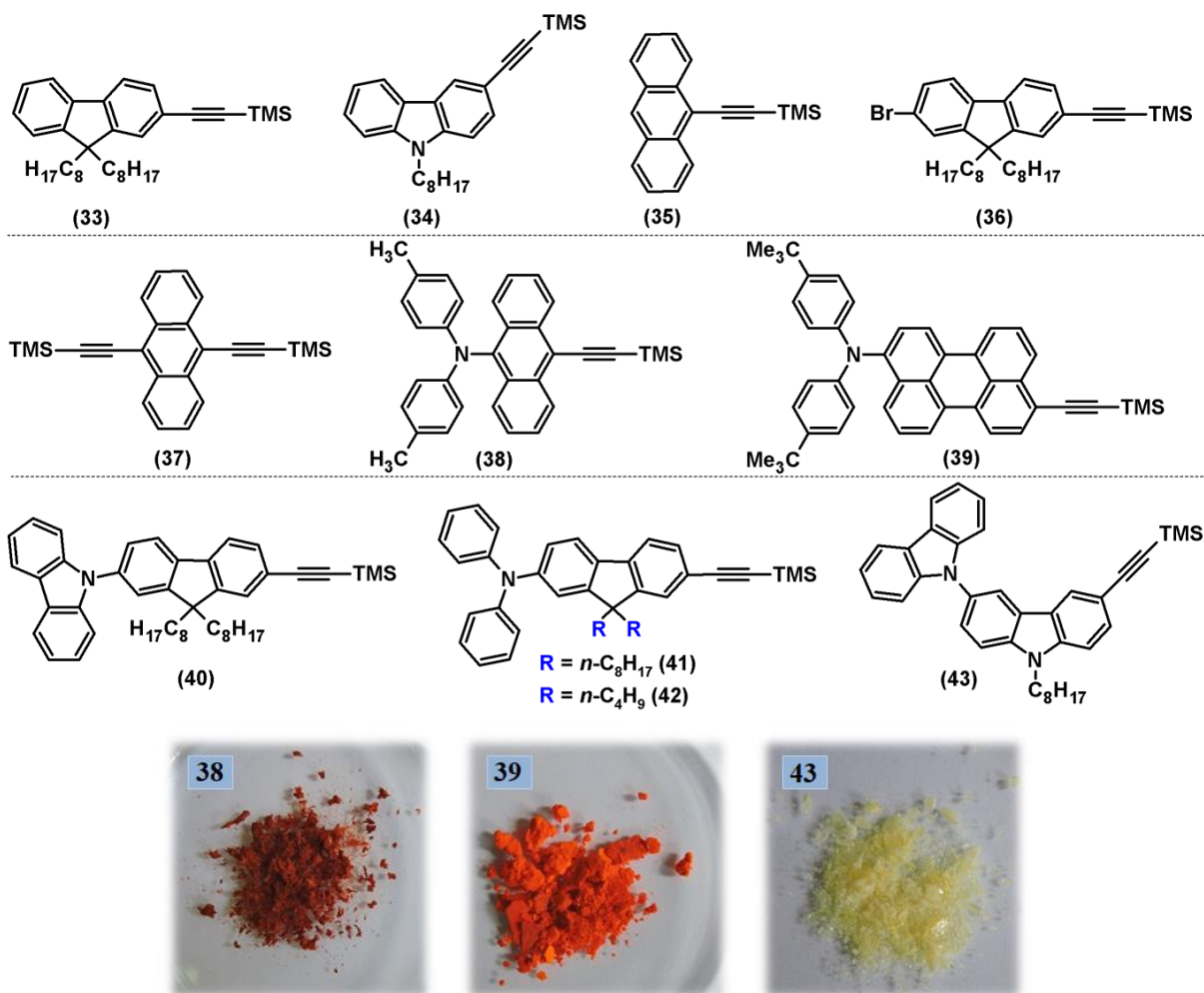
w środowisku toluenu i trietyloaminy (5:1 v/v) w temperaturze 100 °C, z powodu niezadowalającego stopnia konwersji bromowanego substratu w łagodniejszych warunkach. Ponadto, w przypadku syntezy selektywnie podstawionej grupą trimetylosililoetynylową pochodnej fluorenu (tj. związku **36**), reakcję z dibromowanym substratem (**12**) prowadzono w temperaturze 35 °C przez okres 36h. W tym czasie kontrolowano postęp reakcji za pomocą techniki TLC, określając stopień przereagowania substratu oraz tworzenie się monopodstawionego produktu reakcji a także ubocznie tworzącej się pochodnej dipodstawionej (tj. 2,7-bis(trimetylosililoetynylo)-9,9-dioktylofluorenu).

Szczegółowe dane dotyczące reakcji sprzęgania Sonogashiry prowadzącej do etynylowych pochodnych zabezpieczonych grupą TMS przedstawiono w tabeli 2, natomiast struktury chemiczne otrzymanych produktów (**33-43**) wraz ze zdjęciem ukazującym postać w cieple stałym trzech przykładowo wybranych związków (**38**, **39** i **43**) zaprezentowano na rysunku 28.

Tabela 3. Zestawienie warunków reakcji (temperatury i czasu), rozpuszczalnika oraz wydajności syntezy trimetylosililoetynylowych pochodnych (hetero)arenów otrzymanych *via* sprzęganie Sonogashiry (**33-43**).

Substrat	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Czas [h]	Produkt / Wydajność ^[a]
(8)	Et ₃ N	50	20	(33) 78%
(14)	Et ₃ N	50	24	(34) 73%
9-bromoantracen	PhMe/Et ₃ N (5:1 v/v)	100	24	(35) 78%
(12)	Et ₃ N	35	36	(36) 43%
(27)	THF/Et ₃ N (5:1 v/v)	60	24	(37) 84%
(29)	Et ₃ N	80	20	(38) 90%
(30)	Et ₃ N	80	36	(39) 55%
(21)	Et ₃ N	50	24	(40) 76%
(19)	Et ₃ N	80	24	(41) 71%
(18)	Et ₃ N	80	24	(42) 68%
(24)	THF/Et ₃ N (5:1 v/v)	60	36	(43) 64%

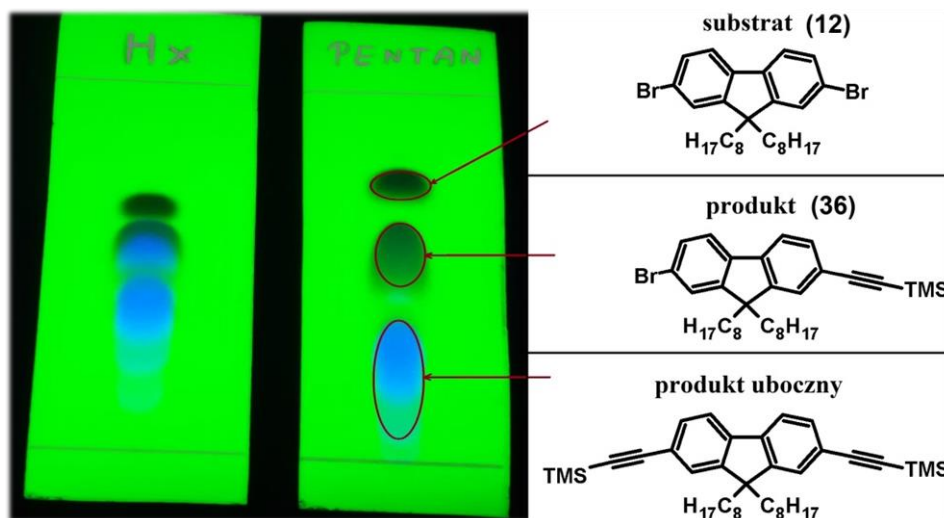
Do reakcji zastosowano 6 mmoli bromo- lub jodo- (hetero)arenu oraz 1.2 eq TMSA (na utworzenie jednego wiązania C-C). 8 mol-% [Pd(PPh₃)₄] i 8 mol-% CuI. [a] wydajność wydzielonego produktu.



Rysunek 28. Etynylowe pochodne zabezpieczone grupą TMS otrzymane na potrzeby niniejszej pracy. Poniżej struktur chemicznych przedstawiono postać w ciele stałym trzech przykładowo wybranych układów (**38**, **39**, **43**).

Produkty reakcji sprzęgania Sonogashiry z TMSA (**33-43**) wydzielano w postaci czystej przy wykorzystaniu chromatografii kolumnowej. Jako fazę stacjonarną stosowano żel krzemionkowy, natomiast jako fazę ruchomą heksan lub mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu o odpowiednich stosunkach objętościowych. Wyjątkiem – gdy mowa o eluencie – było oczyszczanie związku **36**. W tym przypadku, analizując chromatogramy TLC dla mieszaniny poreakcyjnej, zauważono iż heksan (stanowiący do tej pory eluent o najmniejszym indeksie polarności), nie pozwala na pełne rozseparowanie związków obecnych w mieszaninie. W celu zwiększenia efektywności rozdzielania składników mieszaniny poreakcyjnej postanowiono zastosować jako eluent wysokiej czystości *n*-pentan. Zastosowany eluent zarówno na etapie analitycznej techniki TLC jak i późniejszej chromatografii kolumnowej (w wersji preparatywnej), pozwolił na całkowite rozseparowanie poszczególnych składników obecnych w mieszaninie poreakcyjnej, w tym na oddzielenie nieprzereagowanego

całkowicie substratu (**12**), produktu (**36**) oraz ubocznie tworzącego się produktu dipodstawionego (rysunek 29).



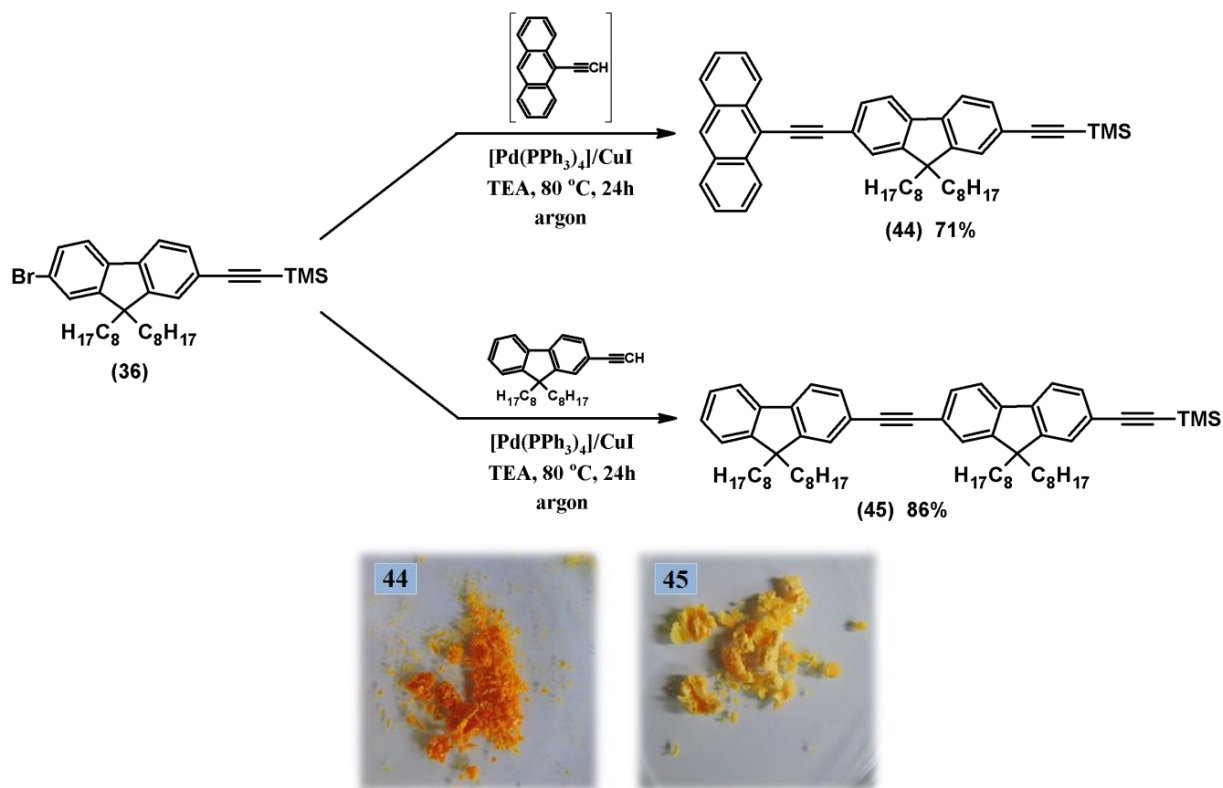
Rysunek 29. Różnice w rozdziale mieszaniny poreakcyjnej (zawierającej jako produkt związek **36**) za pomocą chromatogramów TLC (lampa UV, 254 nm) w zależności od rodzaju fazy ruchomej: *n*-heksan (lewa płytka) lub *n*-pentan (prawa płytka).

W kolejnym etapie badań, spośród grupy jedenastu zsyntezowanych pochodnych etynylowych zabezpieczonych grupą TMS, związek **36** (z uwagi na szeroki zakres możliwości dalszej rozbudowy strukturalnej) postanowiono przekształcić w dwa, znacznie bardziej złożone (tym samym znacznie bardziej interesujące pod kątem luminescencyjnym) układy trimetylosililoetynyłowe (**44** i **45**). Jako motywy aromatyczne poszerzające π -sprzężony układ bromowanej pochodnej fluorenu zawierającej grupę trimetylosililoetynyłową (**36**) wybrano antracen-9-yl oraz 9,9-dioktylofluoren-2-yl. Obydwa motywy łączono z bazowym układem poprzez wiązanie potrójne (obecne w strukturze motywów: antracen-9-yłowego oraz 9,9-dioktylofluoren-2-yłowego) w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry (schemat 22).

Syntezę związku **44** i **45** (zawierających dołączone poprzez mostek acetylenowy jednostki antracenyłowe lub 9,9-dioktylofluorenyłowe), prowadzono w tych samych warunkach, tj. 80 °C i 24h, przy wykorzystaniu trietyloaminy jako środowiska reakcyjnego. W obu przypadkach zastosowano również ten sam układ katalityczny, tj. $[Pd(PPh_3)_4]$ wraz z CuI. Elementem różnicującym syntezy opisywanych dwóch pochodnych (**44** i **45**), był rodzaj uczestniczących w tych reakcjach (obok związku **36**) substratów etynylowych oraz sposób ich generowania. W pierwszym przypadku (dla związku **44**) prekursorem dołączanej etynyłowej pochodnej był związek **35** (9-(trimetylosililoetynylo)antracen), który z powodu

wysokiej niestabilności w postaci „wolnej” formy etynylowej (tj. 9-etynylantracenu) [271], został poddany reakcji odbezpieczania bezpośrednio przed przystąpieniem do sprzęgania Sonogashiry z pochodną **36**. Desililowanie związku **35** zrealizowano przy pomocy 1M roztworu TBAF, prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej, w czasie 30 minut. Uzyskany terminalny alkin oczyszczono na krótkim (~6 cm) złożu obojętnego tlenku glinu (zatrzymując większość produktów ubocznych stanowiących na kolumnie czarną pozostałość), zatężono próżniowo i w uzyskanej formie wykorzystano natychmiast do zamierzonej reakcji, uzyskując z wydajnością 71% związek **44**.

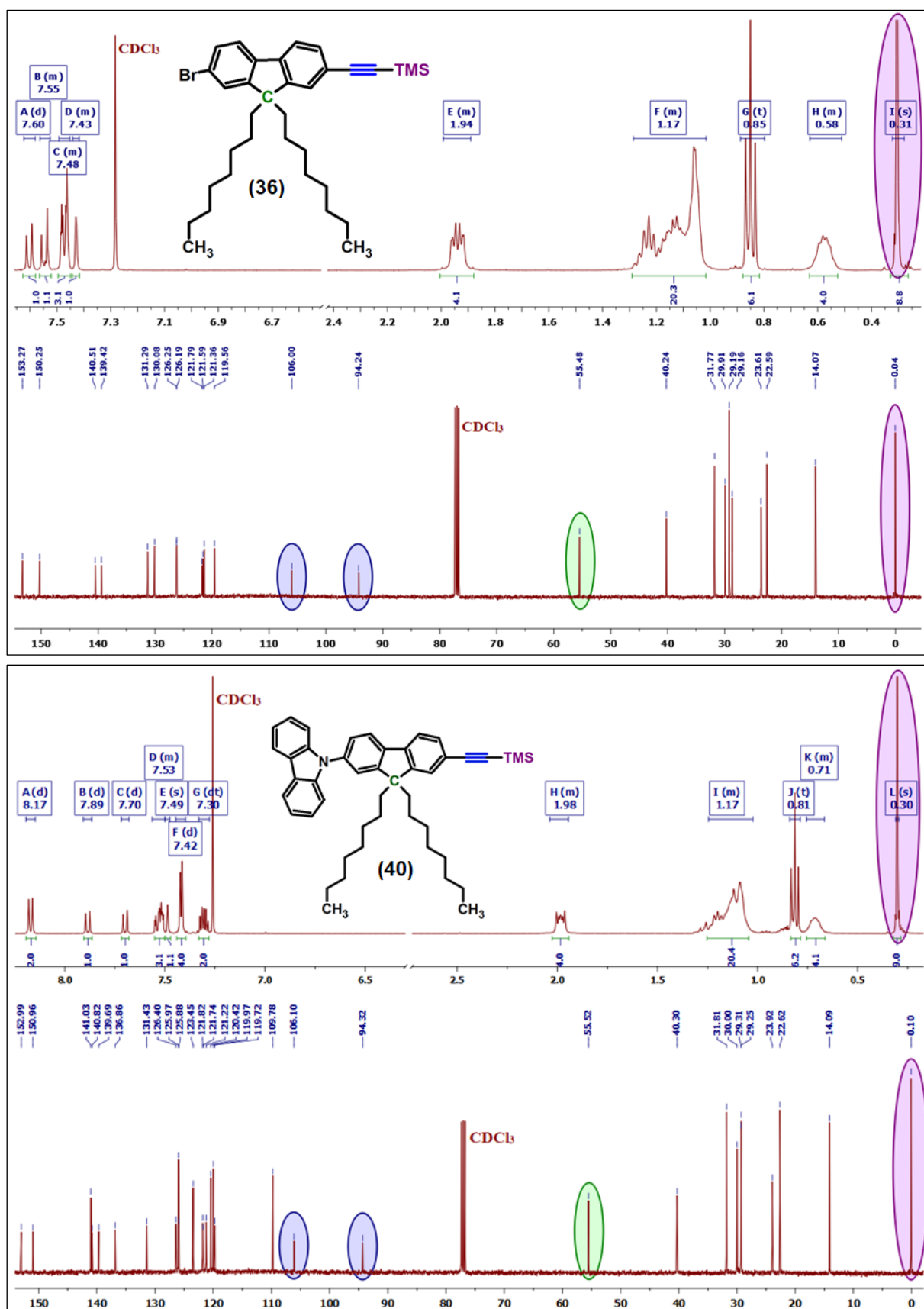
Drugą z przedstawionych na schemacie 22 pochodnych (**45**) uzyskano stosując do reakcji jako terminalny acetylen 2-etynylo-9,9-dioctylofluoren (**46**). Od strony technicznej, synteza związku **45** była znacznie prostsza w wykonaniu ponieważ uczestniczyły w niej dwa trwałe substraty (tj. **36** – jako bromoareen oraz **46** – jako terminalny alkin). Zastosowana w opisywanym przypadku etynylowa pochodna odznacza się wysoką stabilnością (zarówno oksydacyjną jak i termiczną), przez co może być przechowywana przez wiele miesięcy w formie „wolnej”, nie ulegając w tym czasie niepożądanym procesom dimeryzacji czy rozkładu (degradacji). Wobec powyższego, stosując przedstawione na schemacie 22 warunki reakcji i substraty związek **45** zsyntezowano z wysoką 86% wydajnością.



Schemat 22. Synteza oraz postać w ciele stałym otrzymanych trimetylosililoetynylowych pochodnych **44** i **45**.

Podstawową techniką służącą do określenia budowy chemicznej otrzymanych etynyłowych pochodnych zabezpieczonych grupą TMS była spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR. Na rysunku 30 przedstawiono przykładowe widma protonowe oraz węglowe zarejestrowane dla związków **36** i **40** wraz z zaznaczonymi kolorem zielonym, niebieskim oraz fioletowym sygnałami rozpoznawczymi (szczególnymi) dla opisywanej grupy związków.

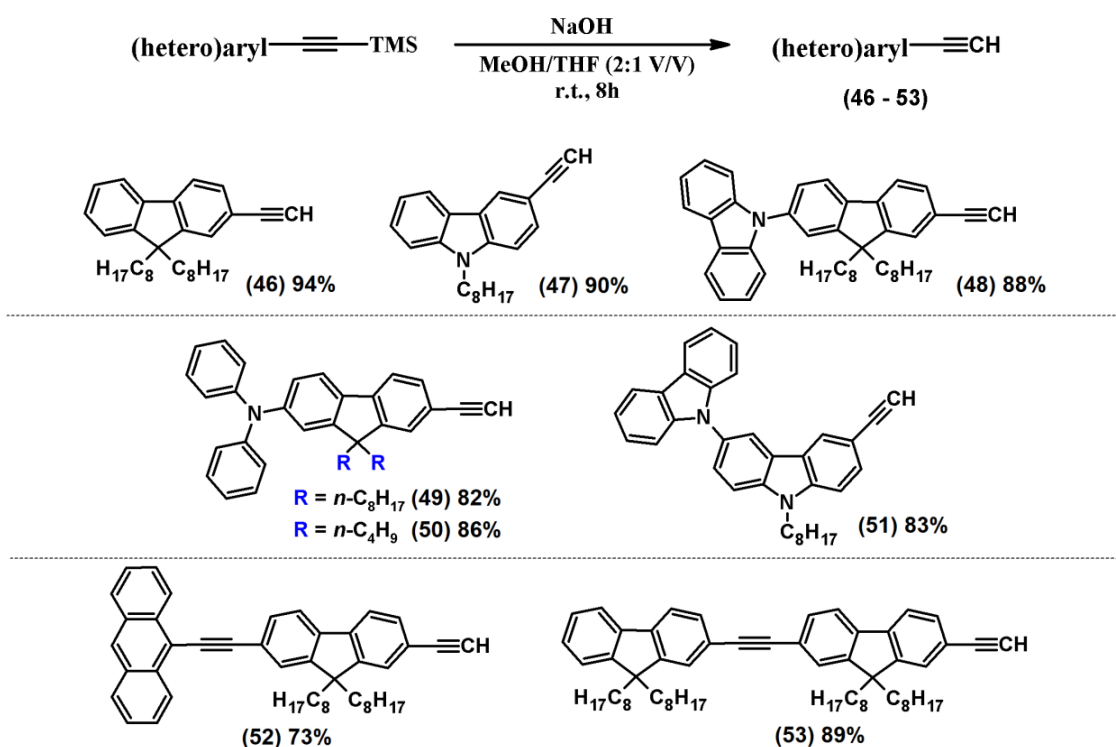
Sygnał charakterystyczny pochodzący od dołączonej grupy trimetylosililowej w strukturze opisywanych pochodnych, obserwowano na widmach obu zarejestrowanych izotopów. Grupa TMS zawierająca dziewięć równocennych protonów pojawiała się na widmie ^1H NMR w postaci intensywnego singletu w obszarze wysokiego pola, tj. 0.25 – 0.46 ppm dla wszystkich, trzynastu otrzymanych związków (**33-45**). Na widmie węglowym grupę trimetylosililową również obserwowano jako najdalej odsunięty na prawo sygnał o wysokiej intensywności (odpowiadający trzem równocennym węglom grup metylowych wchodzących w skład TMS) w przedziale 0.04 – 0.72 ppm. Dodatkowo, na widmie ^{13}C NMR rejestrowano dwa stosunkowo niskie sygnały pochodzące od czwartorzędowych atomów węgla tworzących mostek acetylenowy, położone w charakterystycznym dla wiązania potrójnego obszarze, który w przypadku rozpatrywanej grupy trzynastu trimetylosililoetynyłowych pochodnych zawierał się w przedziale 91.66 – 108.19 ppm.



Rysunek 30. Przykładowe widma ¹H oraz ¹³C NMR otrzymanych trimetylosililoetynowych pochodnych **36** i **40**.

zachodzącego z upływem czasu rozkładu (starzenia się), zachowując swą pierwotną barwę, postać oraz przede wszystkim niezmiennie widmo ^1H NMR, nawet po okresie trzech miesięcy przechowywania próbek.

Pozostałe trimetylosililoetynyłowe prekursory (tj. **35** oraz **37-39**), ze względu na nietrwałość niezabezpieczonych grupą TMS etynyłowych pochodnych (ulegających szybkim procesom rozkładu lub dimeryzacji), zostały wykorzystane do syntezy finalnych produktów w formie zabezpieczonej i desililowane *in-situ*, tuż przed ostatnim etapem syntezy, tj. sprzęganiem. Tego rodzaju podejście dotyczyło zwłaszcza pochodnych zawierających w strukturze motyw antracenu (**35**, **37** i **38**), co w kwestii stabilności było również obserwowane przez inne zespoły badawcze [271,274]. Ponadto, podobną tendencję, tj. niską stabilność niezabezpieczonej pochodnej etynyłowej, zaobserwowano w przypadku związku zawierającego w strukturze motyw perylenu. Dlatego również w finalnym etapie syntezy docelowych materiałów zawierających motyw perylenu wykorzystano pochodną etynyłową w formie zabezpieczonej grupą TMS (**39**), będącą desililowaną *in-situ* podczas reakcji.

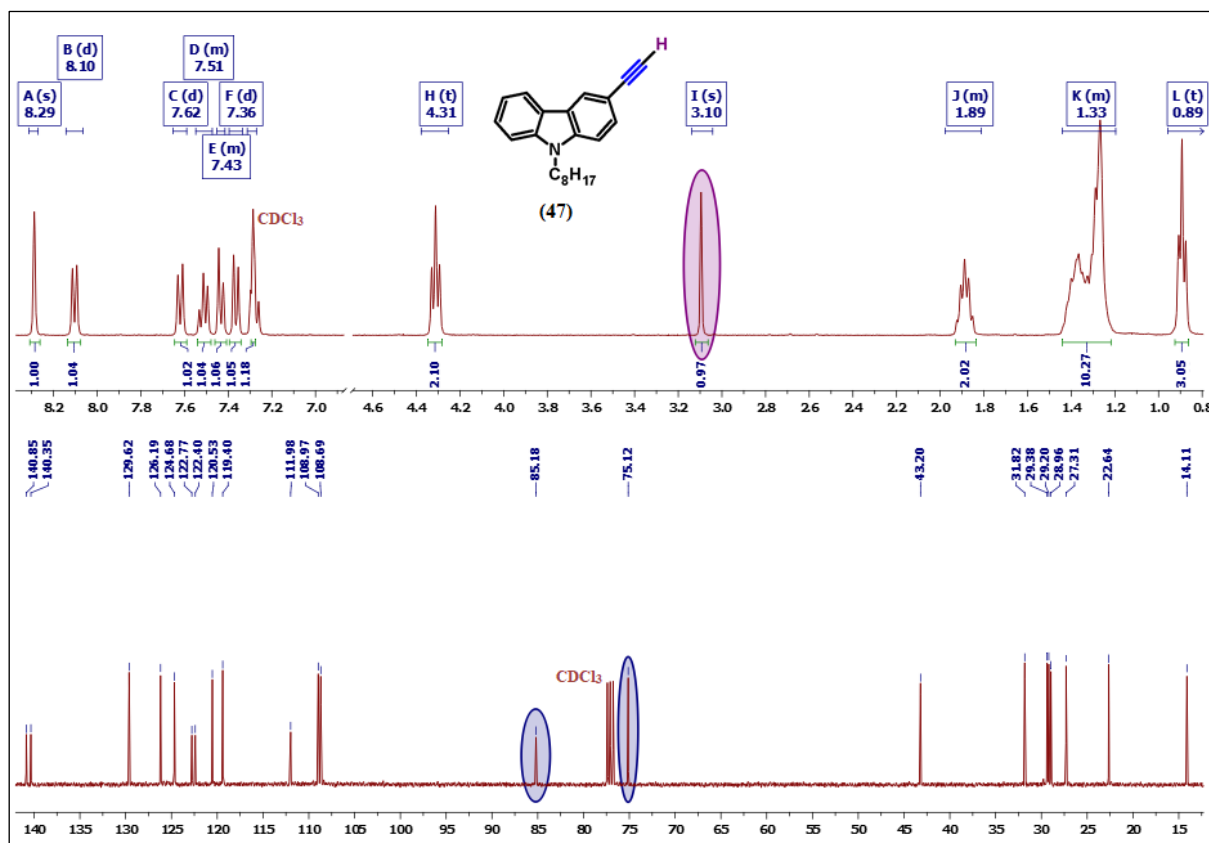


Schemat 23. Reakcja desililowania wybranych układów etynyłowych zabezpieczonych grupą TMS oraz wzory strukturalne uzyskanych terminalnych alkinów (**46-53**).

Budowę chemiczną uzyskanych terminalnych alkinów (**46-53**) potwierdzono w oparciu o wykonane widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C NMR.

Przykładowe widma dla jednej z uzyskanych etynyłowych pochodnych (**47**) przedstawiono na rysunku 32.

Konwersję substratu trimetylosililoetynyłowego poddawanego reakcji desililowania w kierunku pochodnej etynyłowej, potwierdzano na widmie protonowym poprzez: (i) zanik sygnału występującego w postaci intensywnego singletu w obszarze wysokiego pola, pochodzącego od dziewięciu protonów obecnych w grupie TMS; (ii) pojawienie się nowego sygnału (również w postaci singletu) odpowiadającego terminalnemu protonowi grupy etynyłowej, występującego w obszarze 3.07 – 3.18 ppm dla rozpatrywanej grupy ośmiu zsyntezowanych pochodnych etynyłowych (dla związku **47** – sygnał ten występuje przy wartości 3.10 ppm). Potwierdzenie przewidywanej budowy chemicznej etynyłowych pochodnych, stanowiły również widma magnetycznego rezonansu jądrowego, izotopu węgla ^{13}C . Na zarejestrowanych widmach węglowych obserwowano występowanie dwóch charakterystycznych sygnałów w obszarze od 75.1 do 85.2 przesunięcia chemicznego (dla rozpatrywanej grupy etynyłowych związków), pochodzące od nierównocennych atomów węgla obecnych w grupie etynyłowej. Podobne sygnały na widmie ^{13}C NMR obserwowano również dla układów trimetylosililoetynyłowych (substratów z których pozyskiwano produkty etynyłowe), lecz ich położenie rejestrowano w obszarze nieco niższego pola, w okolicach co najmniej 91 ppm (co można również zauważyć porównując widma węglowe przedstawione na rysunkach 30 oraz 32, gdzie kolorem niebieskim zaznaczono charakterystyczne sygnały).



Rysunek 32. Widmo ¹H oraz ¹³C NMR zeszyntezowanej w ramach pracy etynylowej pochodnej karbazolu (47).

3.3.10. Synteza symetrycznych pochodnych acetyleny w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry – pierwsza grupa związków docelowych

Przedstawione dotychczas związki, w tym uzyskane prekursory halogenowe (1-32), trimetylosililoetynylowe (33-45) oraz terminalne alkiny (46-53), to liczna grupa półproduktów z pomocą których finalnie otrzymywano zaplanowane materiały molekularne. Docelowe układy, powiązane ze sobą kluczowymi motywami przewodnimi (bardziej lub mniej rozbudowanymi lecz zawsze zawierającymi fluoren i/lub karbazol), podzielono na osiem podstawowych grup ze względu na ich budowę chemiczną. W kolejnych podrozdziałach omówione zostaną szczegóły dotyczące syntezy każdej z poszczególnych ośmiu klas otrzymanych związków docelowych.

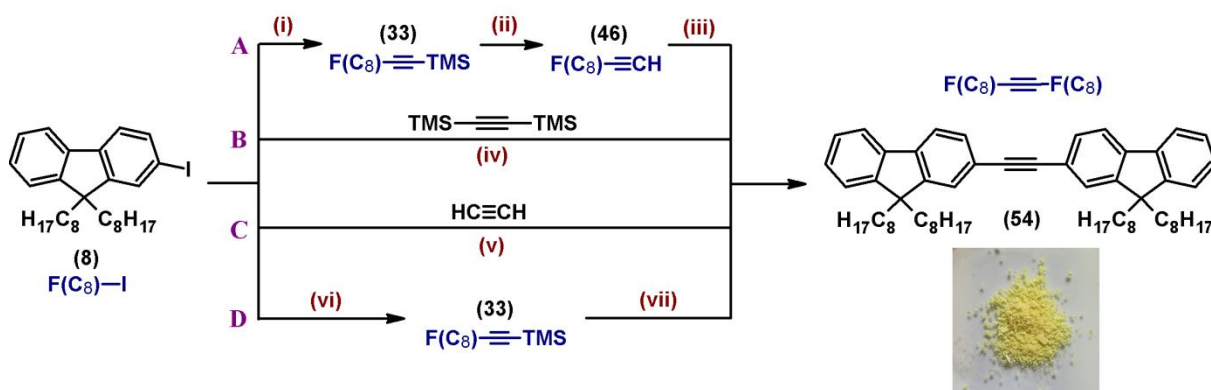
Jako pierwszą grupę docelowych materiałów molekularnych wybrano symetryczne pochodne acetyleny otrzymane w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry. Syntezę tego rodzaju 1,2-bis(diarylo)acetylenów można zrealizować z wykorzystaniem licznej grupy prekursorów zawierających w swej strukturze acetylenowy synton łączony na drodze reakcji sprzęgań (między innymi Suzukiego-Miyaury, Stille’a czy Sonogashiry) z halogenowymi

motywami aryłowymi lub heteroaryłowymi [275]. Spośród wymienionych typów sprzęgań, w syntezie symetrycznych jak i niesymetrycznych pochodnych acetylenów, reakcja sprzęgania Sonogashiry zajmuje jednak czołowe miejsce, ponieważ bazuje na stosunkowo łatwo dostępnych i co najważniejsze trwałych prekursorach stanowiących źródło wprowadzanego do cząsteczki celu wiązania potrójnego.

Celem wyłonienia najefektywniejszej drogi syntezy symetrycznych acetylenów, modelowy układ, tj. 2-jodo-9,9-dioctylofluorenu (**8**), postanowiono poddać próbie kilku możliwych do zrealizowania wariantów sprzęgania Sonogashiry (schemat 24). Pierwsza z przetestowanych dróg (**A**) prowadząca do związku **54**, stanowiła jednocześnie najdłuższą wersję syntezy składającą się aż z trzech oddzielnych etapów, z których każdy kończył się wydzieleniem powstających półproduktów (**33** oraz **46**), łącznie z ich charakterystyką spektroskopową. Omawiana droga **A** polegała na przeprowadzeniu w pierwszym etapie klasycznego sprzęgania Sonogashiry z TMSA jako syntonem stanowiącym źródło wiązania potrójnego. Następnie, po wydzieleniu półproduktu trimetylosililoetynylowego (**33**) przeprowadzano reakcję desililowania uzyskując pochodną etynylową **46**, a kolejno (w etapie trzecim), ponownie wykonano reakcję sprzęgania Sonogashiry, lecz tym razem pomiędzy związkiem **46** a jodowaną pochodną fluorenu **8** – celem pozyskania symetrycznie dipodstawionego acetylenu **54**. Znaczącą zaletą drogi **A** (podobnie jak omówionej poniżej drogi **D**), jest możliwość syntezy zarówno symetrycznych jak i niesymetrycznych acetylenów. Jest to łatwe dzięki możliwości doboru odpowiedniego substratu halogenowego – w ostatnim etapie syntezy. Natomiast słabą stroną ścieżki **A** jest jej wieloetapowość, co czyni ją wysoce pracochłonną i kosztowną. Ponadto, wspomniana wieloetapowość syntezy praktycznie zawsze skutkuje niższą wydajnością finalnego produktu – w porównaniu do metod jednoetapowych.

W dalszym etapie badań, przetestowano metody jednoetapowej syntezy opisywanej klasy związków (droga **B** i **C**). Jako źródło mostka acetylenowego w przypadku ścieżki **B** zastosowano BTMSA, z którego *in-situ*, przy pomocy czynnika desililującego (1M roztworu TBAF), efektywnie generowano substrat etynylowy, który natychmiast uczestniczył w sprzęganiu Sonogashiry. Opisana procedura pozwoliła na uzyskanie produktu reakcji (**54**) z bardzo dobrą wydajnością (79%). Przeprowadzona z sukcesem próba otrzymania symetrycznego acetylenu za pomocą drogi **B**, stała się przyczynkiem dla którego postanowiono przetestować drogę **C** – źródłem motywu acetylenowego był gazowy acetylen z butli. Choć procedura ta ma wiele zalet (jest metodą jednoetapową) i potencjalnie stanowi wariant najbardziej ekonomiczny (niski koszt gazowego acetylenu w porównaniu do ceny

jego prekursorów, np. $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$), droga **C** ma też poważne wady. Otóż stosowanie gazowego etynu wymaga zachowania szczególnych środków ostrożności (ze względu na łatwopalność i wybuchowość – nawet przy niskim nadciśnieniu). Ponadto, w warunkach laboratoryjnych, trudno o precyzyjną kontrolę ilości wprowadzanego do mieszaniny reakcyjnej gazowego substratu – sprawia to, iż acetylen jest dodawany w bardzo dużym nadmiarze. Znaczne zaburzenie proporcji pomiędzy reagentami powoduje, iż w większym stopniu zachodzi dimeryzacja oraz polimeryzacja etynu a tym samym ilość powstających zanieczyszczeń ulega wyraźnemu zwiększeniu. Związek **54** otrzymano na drodze **C** z wydajnością bliską 38% stosując do reakcji zarówno kompleks palladu na drugim jak i na zerowym stopniu utlenienia (odpowiednio: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$). Jako ostatnią testowano drogę (**D**) będącą po części hybrydą metody trójetapowej (**A**) oraz jednoetapowej (**B**). W pierwszym etapie związek **8** poddano reakcji sprzęgania Sonogashiry z TMSA, uzyskując trimetylosililoetynylową pochodną **33** którą wydzielono, scharakteryzowano, a następnie poddano reakcji bezpośredniego desililowania z następczym sprzęganiem Sonogashiry z pochodną **8**. Metoda (**D**) nie wymaga wydzielania związku etynylowego (**46**), zostaje zatem pominięty jeden etap a jednocześnie umożliwia syntezę niesymetrycznych acetylenów bowiem w drugim etapie możliwe jest wykorzystanie innego niż **8** halogenowego (korzystnie jodowanego) prekursora. Finalnie, acetylenową pochodną **54** za pomocą drogi **D** uzyskano z 57% wydajnością co klasyfikuje opisywaną procedurę na drugim miejscu gdy chodzi o wydajność docelowego produktu. Analizując efektywność ścieżek syntetycznych pokazanych na schemacie 24 łatwo dostrzec, że droga **B** (z udziałem BTMSA) jest najbardziej efektywna.



Droga A: (i) TMSA (1.2 eq), [Pd(PPh₃)₄]/CuI, TEA, 50 °C, 20h; (ii) NaOH, MeOH/THF, r.t., 8h; (iii) 2-jodo-9,9-dioctylofluoren (8), [Pd(PPh₃)₄]/CuI, TEA, 50 °C, 24h (wydajność drogi A: 53%).

Droga B: (iv) [Pd(PPh₃)₄]/CuI, 1M TBAF, THF, 50 °C, 24h (79%).

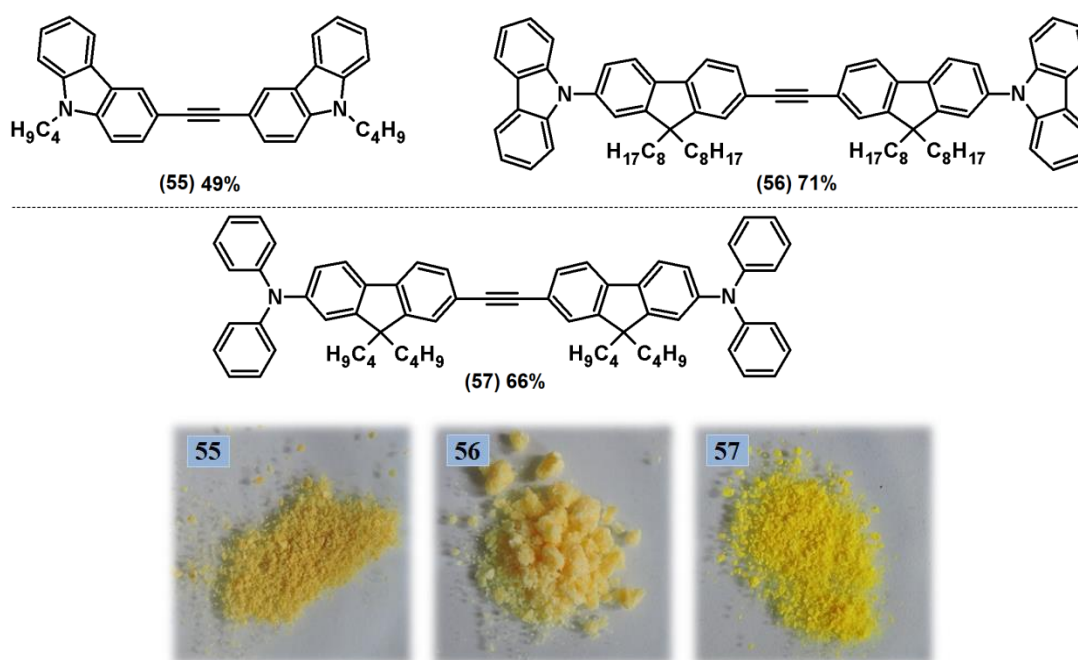
Droga C: (v) [Pd(PPh₃)₄]/CuI lub [PdCl₂(PPh₃)₂]/CuI, r.t., 24h (38% [Pd⁰] lub 36% [Pd^{II}]).

Droga D: (vi) TMSA (1.2 eq), [Pd(PPh₃)₄]/CuI, TEA, 50 °C, 20h; (vii) 2-jodo-9,9-dioctylofluoren (8), [Pd(PPh₃)₄]/CuI, 1M TBAF, THF, 50 °C, 24h (wydajność drogi D: 57%).

Skala przeprowadzonych reakcji:
(8) 400 mg; 0,77 mmol, 10%-mol [Pd⁰] lub [Pd^{II}] oraz 10%-mol CuI

Schemat 24. Przebadane jedno- oraz kilkietapowe ścieżki syntezy symetrycznej, dipodstawionej pochodnej acetyleny z motywem fluorenylowym (**54**) w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry.

Wobec powyższego, w oparciu o reakcję z BTMSA (droga **B**) zsyntezowano cztery symetryczne pochodne acetyleny, zawierające odpowiednio motyw fluorenylowy (**54**), karbazylowy (**55**), karbazylo-fluorenylowy (**56**) oraz difenyloamino-fluorenylowy (**57**). Struktury chemiczne otrzymanych związków (**55-57**) wraz z wydajnością oraz postacią w cieple stałym przedstawiono na poniższym rysunku 33.



Rysunek 33. Struktury chemiczne otrzymanych pochodnych acetyleny (**55-57**) w oparciu o drogę syntetyczną **B** wraz z przedstawioną postacią związków w cieple stałym.

Synteza symetrycznych pochodnych acetyleny oparta na jednoetapowej reakcji (droga **B**) podczas której realizowane jest desililowanie z następczym sprzęganiem Sonogashiry, to

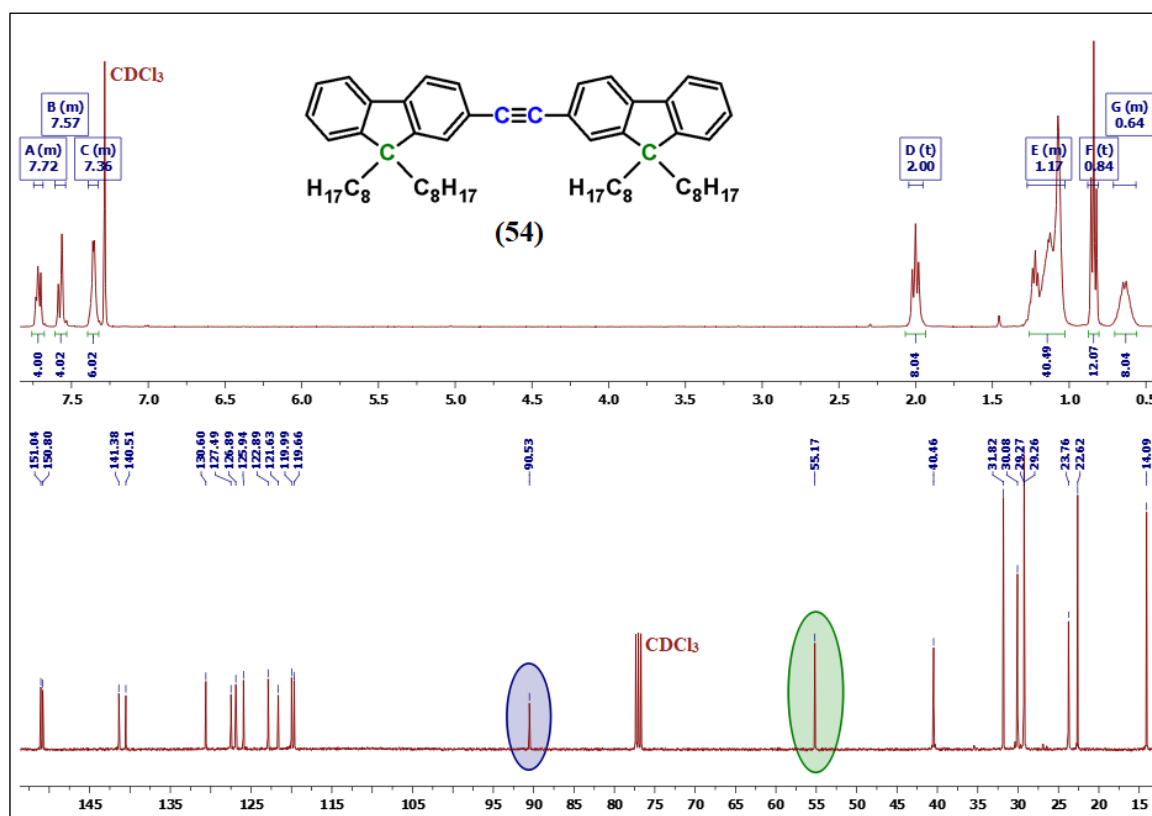
pod wieloma względami metoda deklasująca pozostałe procedury. Zakres jej stosowalności jest jednak limitowany strukturą substratów – jeśli zawierają grupy (lub motywy) wrażliwe na działanie silnych zasad Lewisa obecnych w mieszaninie reakcyjnej (np. jonów fluorkowych pochodzących od czynnika desililującego – TBAF) droga **B** jest niedostępna. Przykładem ilustrującym poruszany problem może być pokazana na schemacie 25 synteza acetylenu **58**. Otrzymanie niniejszej pochodnej w oparciu o drogę **B** nie jest możliwe ponieważ czynnik desililujący usuwa grupy TMS obecne zarówno w BTMSA jak i w strukturze substratu **36** co skutkuje powstawaniem związków polimerowych. Pomocna w tym przypadku okazuje się opisana wcześniej droga **C**, bazująca na klasycznym sprzęganiu Sonogashiry pomiędzy pochodną **36** a gazowym etynem. Brak silnych zasad w przedstawionej reakcji, mogących usunąć grupę TMS obecną w związku **36**, sprawia iż reakcja prowadzi do oczekiwanego produktu (**58**) z wydajnością 43%.



Schemat 25. Synteza oraz postać symetrycznego acetylenu **58** zawierającego w strukturze dodatkowe grupy trimetylosililoetynyłowe.

Podobnie jak w przypadku zsyntezowanych półproduktów, także dla uzyskanych symetrycznych pochodnych acetyleny, podstawową techniką przy pomocy której określano budowę chemiczną był magnetyczny rezonans jądrowy ^1H oraz ^{13}C NMR. Dla opisywanej grupy pochodnych, najwięcej informacji uzyskiwano dzięki analizie widm węglowych – ze względu na obecność w układach docelowych mostka acetylenowego. W przypadku otrzymanych 1,2-bis(diarylo)acetylenów widma protonowe stanowiły jedynie metodę uzupełniającą, ponieważ zarówno dla (uczestniczących w reakcji) substratów halogenowych jak i tworzonych z ich udziałem dipodstawionych acetylenów postać widm protonowych nie ulegała zasadniczym zmianą. Na rysunku 34 przedstawiono przykładowe widmo protonowe oraz węglowe dla pierwszego z otrzymanych symetrycznych acetylenów (**54**). Charakterystyczna budowa dipodstawionych pochodnych acetyleny sprawia iż związki te

posiadają oś symetrii usytuowaną prostopadle względem środka wiązania potrójnego łączącego oba fragmenty aromatyczne. Obecność w strukturze wspomnianego elementu symetrii odpowiada za równocенność chemiczną obu węgli tworzących mostek acetylenowy, przez co na widmie węglowym obserwowany jest pojedynczy sygnał występujący przy około 90 ppm dla związków należących do pierwszej z ośmiu grup układów docelowych.



Rysunek 34. Widmo ^1H i ^{13}C NMR pochodnej acetyleny z motywem fluorenylowym (**54**).

Warto dodać, iż szereg spośród zsyntezowanych w ramach niniejszej dysertacji symetrycznych acetylenów jest obecnie wykorzystywanych w charakterze dienofili w reakcjach cykloaddycji [4 + 2] Dielsa-Aldera do wnęki perylenu oraz jego pochodnych. Co ważne, sama reakcja cykloaddycji 1,2-bis(diarylo)acetylenów do wnęki perylenu była jak dotąd nieznana. Badania te są prowadzone w ramach realizacji projektu badawczego OPUS pt. „Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”, którego kierownikiem jest mój promotor – Prof. Stanisław Krompiec.

3.3.11. Propozycja mechanizmu sprzęgania Sonogashiry w wersji *one-pot* (z desililowaniem *in-situ* i następczym sprzęganiem)

Podczas syntezy symetrycznych pochodnych acetyleny (droga **B**) oraz otrzymywania licznej grupy opisanych w dalszej części materiałów docelowych, wielokrotnie korzystano

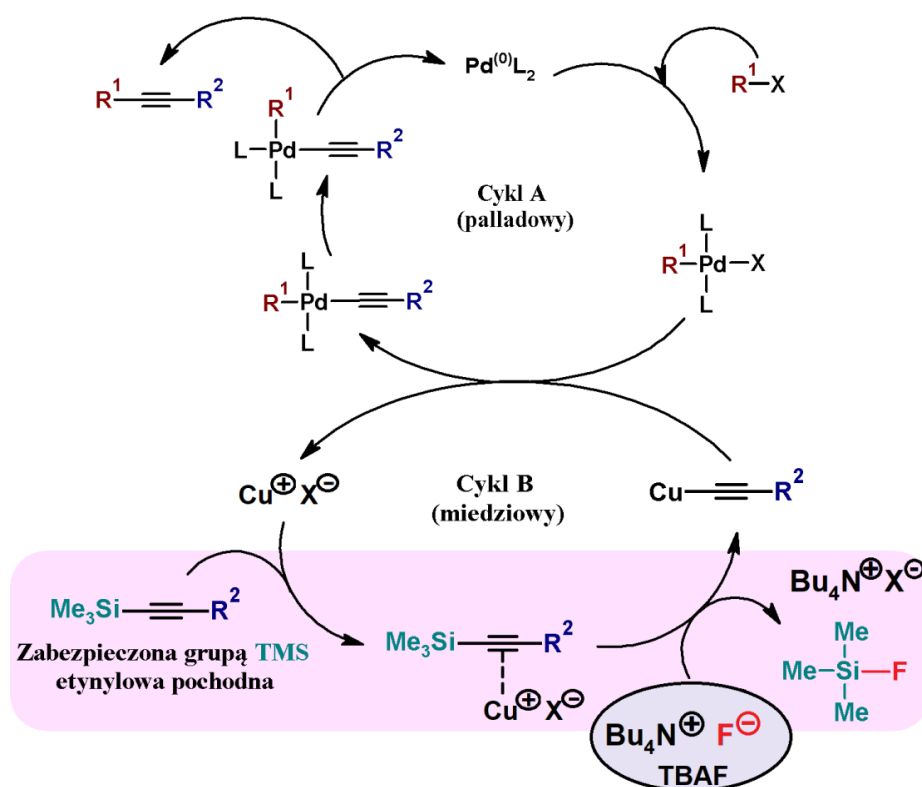
z reakcji desililowania *in-situ* z następczym sprzęganiem Sonogashiry (czyli z wariantu *one-pot*). Wspomniana procedura znacznie poszerza możliwości syntetyczne, pozwalając na wykorzystanie do reakcji licznej grupy pochodnych etynylowych zabezpieczonych grupą siliłową (typu TMS, TIPS), które z powodu wysokiej niestabilności w formie „wolnej” (tj. w postaci terminalnych alkinów) stanowiły – jak dotąd – piętę achillesową reakcji sprzęgania Sonogashiry. Możliwość użycia do reakcji zabezpieczonej pochodnej etynylowej w miejsce niezabezpieczonej, „wolnej” formy to nie jedyna zaleta wariantu *one-pot* sprzęgania. Jej dodatkowym atutem jest zmniejszenie liczby etapów podczas syntezy docelowego związku, co często ma bezpośredni wpływ na wydajność. Ponadto, w reakcji nie jest potrzebne środowisko zasadowe (typu trietyloamina, diizopropylamina, piperidyna, inne), ponieważ w syntezie nie uczestniczy terminalny alkin tylko jego forma zabezpieczona grupą siliłową. Tym samym w cyklu miedziowym nie zachodzi deprotonacja pochodnej etynylowej (realizowana klasycznie przy udziale aminy), lecz deprotekcja grupy siliłowej za pomocą dodawanego czynnika desililującego (na przykład fluorku tetrabutylamonowego; TBAF).

Opisywana metoda nie jest jednak całkowicie pozbawiona wad. Czynnikiem limitującym jej zakres stosowalności są niektóre substraty trimetylosililoetynylowe lub halogeno- aryłowe/heteroaryłowe. Podczas syntezy stosowane są bowiem silne zasady Lewisa będące również silnymi nukleofilami (na przykład jony fluorkowe pochodzące od TBAF lub KF), których zadaniem jest szybkie i ilościowe przeprowadzenie reakcji desililowania (usunięcia grupy TMS). To z kolei sprawia, iż w syntezie nie mogą uczestniczyć reagenty, w strukturze których występują grupy lub motywy podatne (wrażliwe) na działanie tak silnych czynników zasadowych i nukleofilowych [276].

Dokonując przeglądu literaturowego odnośnie do reakcji desililowania z następczym sprzęganiem Sonogashiry nie odnaleziono mechanizmu bezpośrednio ukazującego modyfikację (względem klasycznie realizowanego sprzęgania Sonogashiry), związaną z udziałem pochodnych trimetylosililoetynylowych desililowanych *in-situ* za pomocą jonów fluorkowych. Wzmiankowane są jedynie dowody pośrednie, wskazujące na fakt, iż jony F⁻ stanowią czynnik usuwający grupę siliłową [277] oraz tzw. szkice mechanistyczne ukazujące w sposób ogólny przykładową sekwencję sprzęgań typu: Sonogashira / desililowanie z udziałem jonów F⁻ / sprzęganie Glaser’a, prowadzące do pochodnych 1,3-butadiynu [278].

Wobec powyższego, w niniejszej dysertacji postanowiono przedstawić propozycję mechanizmu, według którego powinna przebiegać reakcja desililowania z następczym sprzęganiem Sonogashiry realizowana w wersji *one-pot* (rysunek 35). Zmiana w stosunku do klasycznie przewidywanego mechanizmu sprzęgania Sonogashiry (część literaturowa;

podrozdział 2.5.3) dotyczy jedynie cyklu miedziowego. Uczestnicząca w reakcji alkinowa pochodna zabezpieczona grupą silylową, tworzy – podobnie jak w przypadku pochodnych etynylowych – π -alkinowy kompleks miedzi co powoduje wzrost polaryzacji wiązania C-Si. Sprawia to, iż atom krzemu staje się bardziej podatny na atak nukleofila. Następnie obecne w roztworze silnie nukleofilowe jony fluorkowe powodują usunięcie grupy trimetylosilylowej w wyniku czego utworzony zostaje karboanion alkilidynowy oraz fluorek trimetylosilylowy (w którym występuje silne wiązanie F-Si o energii wiązania około 565 KJ/mol). Powstały karboanion alkilidynowy tworzy natychmiast σ -kompleks miedzi (zwany acetylenkiem miedzi), uczestniczący w dalszej części sprzęgania Sonogashiry (tj. cyklu palladowym). Modyfikacja w stosunku do klasycznego sprzęgania Sonogashiry dotyczy zatem generowania karboanionu alkilidynowego, który w rozpatrywanym przypadku utworzony zostaje w wyniku desililowania jonami fluorkowymi pochodnej silylowej, a nie jak w wariantcie z terminalnym alkinem w wyniku deprotonacji pochodnej etynylowej za sprawą obecnej w mieszaninie aminy.



Rysunek 35. Postulowany mechanizm reakcji desililowania z następczym sprzęganiem Sonogashiry w wariantcie *one-pot* z udziałem TBAF jako czynnika desililującego.

3.3.12. Synteza symetrycznych pochodnych 1,3-butadiynu w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry – druga grupa związków docelowych

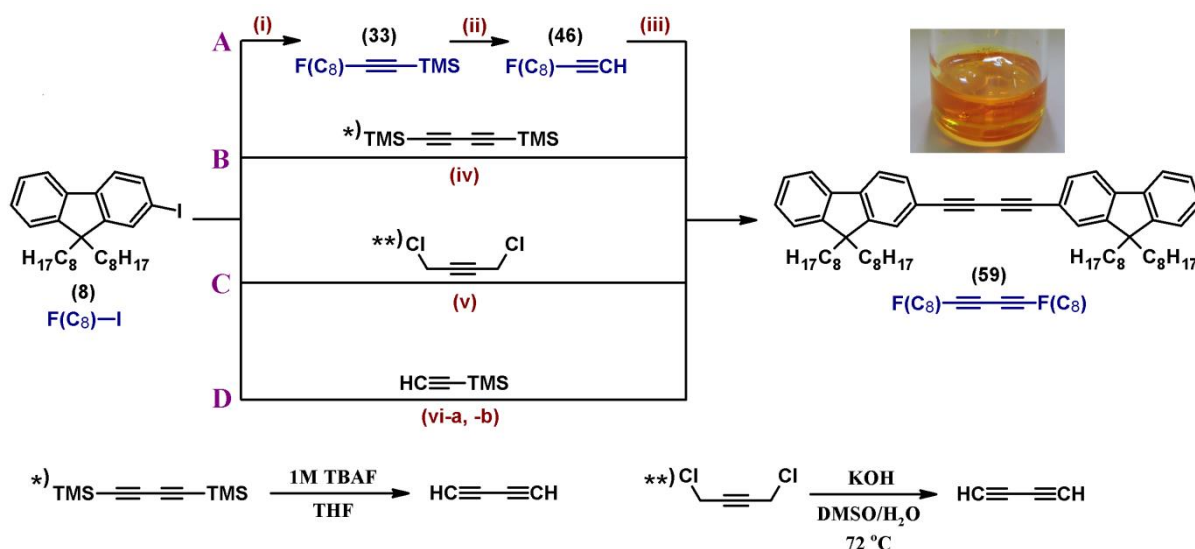
1,4-di(arylo)-1,3-butadiyny powszechnie określane mianem butadiynów lub diacetylenów, to w syntezie organicznej użyteczna grupa prekursorów z pomocą których otrzymywane są między innymi 2,5-dipodstawione pochodne pirolu, tiofenu czy furanu o oczekiwanych właściwościach fizyko-chemicznych [279-281]. Butadiyny zawierające w pozycjach 1 i 4 motywy aromatyczne/heteroaromatyczne to jednak nie tylko użyteczne substraty w syntezie związków heterocyklicznych. Same w sobie stanowią bowiem układy o interesujących właściwościach – zwłaszcza fotofizycznych, w tym luminescencyjnych. Ponadto, układy te pozwalają także poszerzyć wiedzę na temat relacji struktura-właściwości związanej z oddalaniem się w przestrzeni – poprzez układ sprzężonych wiązań potrójnych – motywów aromatycznych.

Podobnie jak w przypadku związków **54-58**, syntezę symetrycznych pochodnych 1,3-butadiynu można zrealizować w oparciu o kilka procedur syntetycznych bazujących na sprzęganiu Sonogashiry, co przedstawiono na schemacie 26 z udziałem – jako związku modelowego – 2-jodo-9,9-dioctylofluorenu (**8**). Pierwsza z zaprezentowanych na tym schemacie dróg (**A**), to trójetapowa synteza, podczas której półprodukty (**33**, **46**) były wydzielane i charakteryzowane metodami spektroskopowymi. Związek **8** przekształcono najpierw w pochodną **33** na drodze sprzęgania Sonogashiry a następnie poddano reakcji desililowania uzyskując związek **46** stanowiący etynylowy prekursor. W ostatnim etapie drogi **A** uzyskaną etynylową pochodną poddano reakcji homosprzęgania Glaser-Hay'a w obecności soli miedzi(I) oraz TMEDA uzyskując docelowy produkt (**59**). Choć wydajność ostatniego etapu jest zadowalająca (74%) to jednak metoda jest pracochłonna i sumaryczna wydajność całej drogi wynosi 53%.

Dwie kolejne metody (droga **B** oraz **C**) to procedury jednoetapowe w których jednym z dwóch uczestniczących w reakcji substratów jest 1,3-butadiyn. Metody te różnią się sposobem generowania gazowego reagenta (diacetyleny). W pierwszym przypadku (droga **B**), 1,3-butadiyn był generowany *in-situ*, z prekursora, w kolbie zawierającej wszystkie składniki mieszaniny reakcyjnej. Prekursorem diynu była jego forma zabezpieczona grupami TMS, tj. 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiyn, który „uwalnia” gazowy substrat wskutek desililowania za pomocą 1M roztworu TBAF-u. Natomiast w drugim wariantcie (droga **C**), diacetylen generowany był w osobnym naczyniu (połączonym węzłem laboratoryjnym z kolbą reakcyjną zawierającą substrat **8**). Prekursorem butadiynu był w tym przypadku 1,4-dichlorobut-2-yn

który potraktowany układem nadzasadowym (KOH/DMSO) ulega reakcji eliminacji dwóch cząsteczek HCl wydzielając 1,3-butadien. Transport gazowego substratu odbywał się przy pomocy gazu nośnego (tj. argonu). W obu przypadkach, istotne jest zachowanie wysokiego stopnia ostrożności – szczególnie podczas zwiększania skali syntezy, z uwagi na możliwość eksplozji za sprawą uczestniczącego w reakcji 1,3-butadienu. Ponadto 1,4-dichlorobut-2-yn jest stosunkowo silnym lakrymatorem, co sprawia, iż należy się z nim obchodzić wyłącznie w dobrze wentylowanych pomieszczeniach, pod wyciągiem laboratoryjnym. Wydajności produktu uzyskiwane na ścieżkach syntetycznych **B** i **C** są wysoce zróżnicowane dla przeprowadzonej reakcji (odpowiednio 81 i 34%). Przyczyną tej różnicy wydaje się być sposób generowania (dostarczania do mieszaniny reakcyjnej) 1,3-butadienu, który w pierwszym przypadku powstaje w szczelnie zabezpieczonej (za pomocą gumowego septum) kolbie reakcyjnej, przez co wydłużeniu ulega czas kontaktu z układem reakcyjnym. Natomiast w drugim przypadku (droga **C**), diacetylen po wygenerowaniu przepuszczany jest (barbotowany) wraz z gazem nośnym przez kolbę zawierającą pozostałe reagenty (i układ katalityczny). Butadien ma więc możliwość szybkiego opuszczenia układu reakcyjnego – zanim przereaguje z drugim substratem. Stosowanie gazu nośnego w drugiej metodzie jest konieczne – diacetylen musi być rozcieńczony, ze względu na jego wybuchowość.

Ostatnia metoda jaką sprawdzono w ramach badań nad syntezą symetrycznych pochodnych 1,3-butadienu (droga **D**), polegała na przeprowadzeniu – bez wydzielania półproduktów – sekwencji reakcji: sprzęganie Sonogashiry / desililowanie produktu sprzęgania / sprzęganie Glasera. Reakcję w kierunku docelowego związku rozpoczęto od sprzęgania Sonogashiry z udziałem pochodnej **8** i TMSA, kontrolując w czasie (za pomocą techniki TLC) stopień zaniku substratu jodowanego. Następnie, kolbę reakcyjną pozbawiono zabezpieczającego przed czynnikami zewnętrznymi septum, dodano reagent desililujący (stały KF) oraz metanol i całość poddano napowietrzaniu celem natlenienia mieszaniny reakcyjnej (etap sprzęgania Glasera). Finalnie, po procedurze wydzielania i oczyszczania otrzymano związek **59** z 72% wydajnością. Spośród przetestowanych dróg syntezy, jako najbardziej efektywną (ze względu na najwyższą wydajność jak i krótki czas realizacji całej procedury, łącznie z wydzielaniem czystego produktu) wytypowano procedurę opartą na ścieżce syntetycznej **B** (z udziałem 1,4-bis(TMS)-1,3-butadienu).

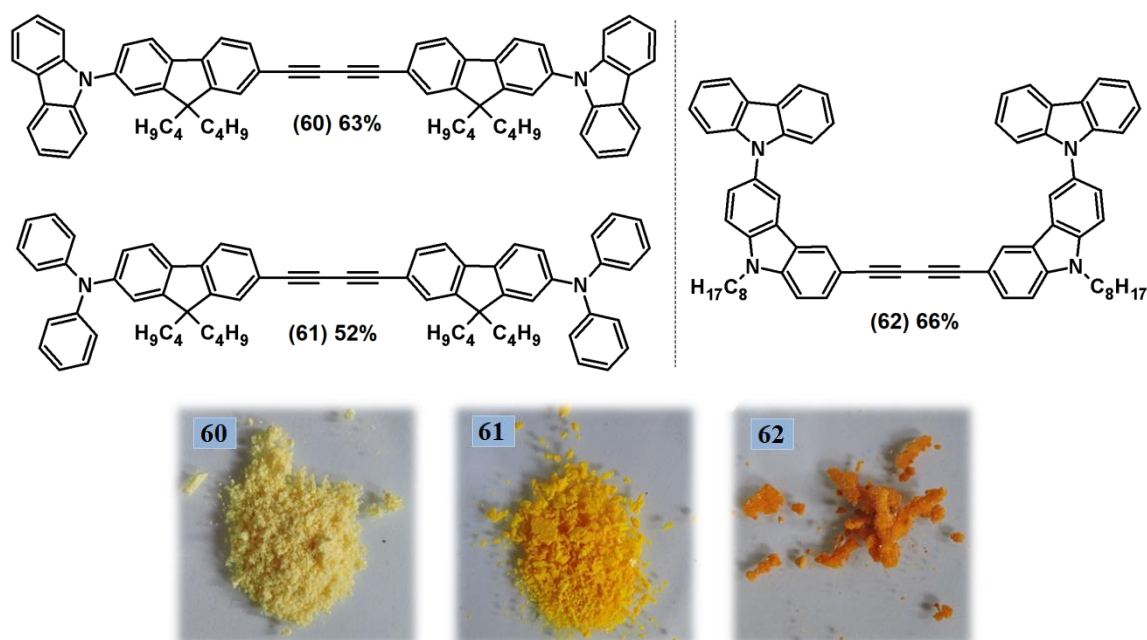


Droga A:	(i) TMSA (1.2 eq), [Pd(PPh ₃) ₄]/CuI, TEA, 50 °C, 20h; (ii) NaOH, MeOH/THF, r.t., 8h; (iii) CuCl, TMEDA, PhMe, napowietrzanie, 80 °C, 24h (wydajność drogi A: 53%).
Droga B:	(iv) [Pd(PPh ₃) ₄]/CuI, 1M TBAF, THF, 50 °C, 24h (81%). *)1,3-butadiyn generowany <i>in-situ</i> w kolbie reakcyjnej.
Droga C:	(v) [Pd(PPh ₃) ₄]/CuI, PhMe, 50 °C, 24h (34%). **)1,3-butadiyn generowany w oddzielnym naczyniu reakcyjnym i bezpośrednio transportowany przy pomocy obojętnego gazu nośnego (argon) do kolby reakcyjnej.
Droga D:	(vi-a) TMSA (1.2 eq), [Pd(PPh ₃) ₄]/CuI, THF, 50 °C, 20h (TLC); (vi-b) KF, MeOH, napowietrzanie, 50 °C, 24h (72%).

Skala przeprowadzonych syntez:
(8) 400 mg; 0,77 mmol, 10%-mol [Pd(PPh₃)₄] oraz 10%-mol CuI

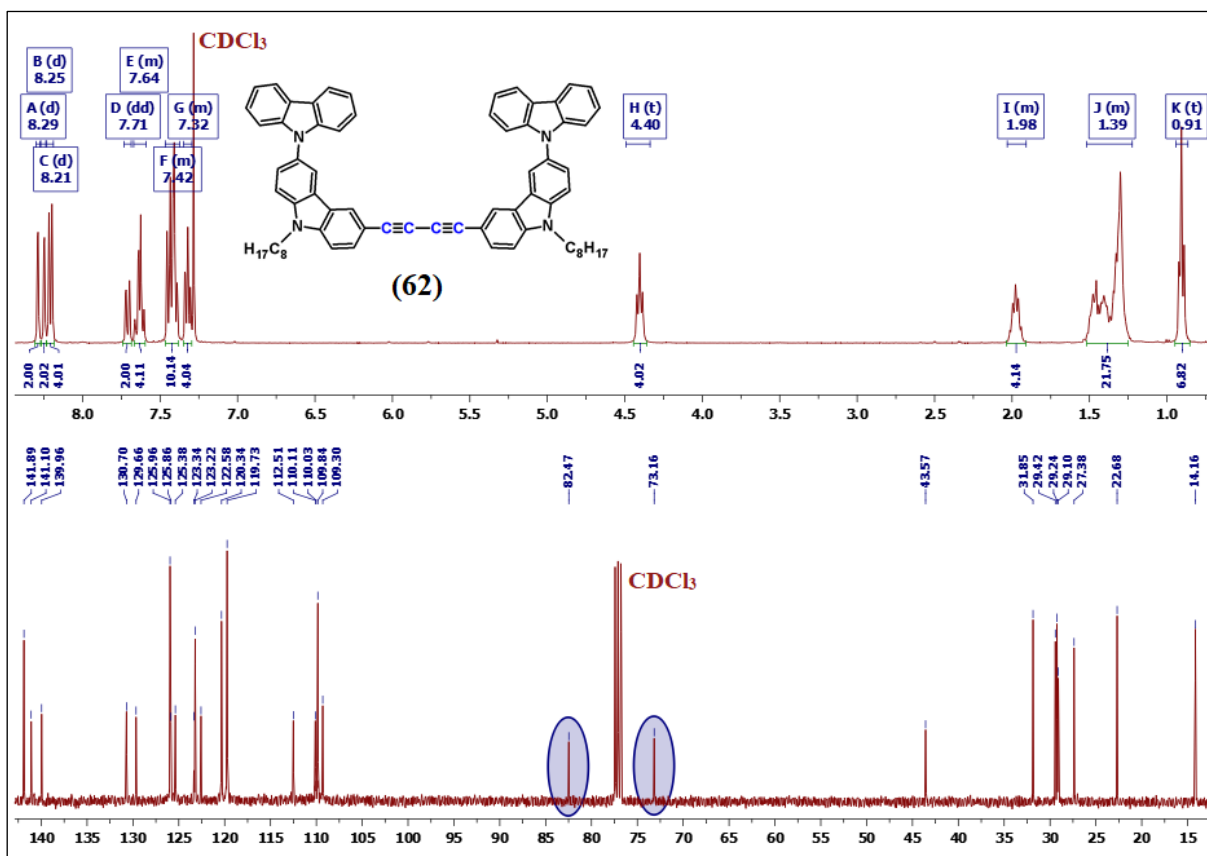
Schemat 26. Testowane jedno- oraz kilkuetapowe drogi syntezy symetrycznych pochodnych 1,3-butadiynu na przykładzie syntezy związku **59**.

Przy pomocy wybranej drogi **B** (przebiegającej z udziałem 1,3-butadiynu zabezpieczonego terminalnie grupami TMS), otrzymano cztery symetryczne pochodne diynowe zawierające w swej strukturze odpowiednio motyw fluorenylowy (**59**), karbazylo-fluorenylowy (**60**), difenyloamino-fluorenylowy (**61**) oraz 6,9'-bikarbazylowy (**62**). Strukturę, wydajność oraz postać w cieple stałym związków **60-62** przedstawiono na poniższym rysunku 36.



Rysunek 36. Struktury chemiczne uzyskanych symetrycznych pochodnych 1,3-butadienu (**60-62**) za pomocą ścieżki **B** wraz z postacią związków w ciele stałym.

Obecność mostka 1,3-butadienowego w strukturze zsyntezowanych związków **59-62**, potwierdzano w oparciu o analizę widm ^{13}C NMR. Na rysunku 37 przedstawiono reprezentatywne widmo protonowe oraz węglowe dla otrzymanego 1,3-butadienu dipodstawionego motywem 6,9'-bikarbazyłowym, wraz z zaznaczonymi niebieskim kolorem sygnałami pochodzącymi od atomów węgla tworzących łącznik diacetylenowy (butadienowy). Podobnie jak w przypadku pochodnych acetyleny (podrozdział 3.3.10.), symetryczne 1,4-di(arylo)-1,3-butadieny posiadają element symetrii, tj. oś symetrii zorientowaną prostopadle względem środka układu dwóch, sprzężonych wiązań potrójnych tworzących mostek diacetylenowy. Na widmie węglowym, obserwowane są zatem dwa charakterystyczne sygnały pochodzące od obu równocennych chemicznie wiązań potrójnych tworzących łącznik 1,3-butadien-1,4-diolowy.

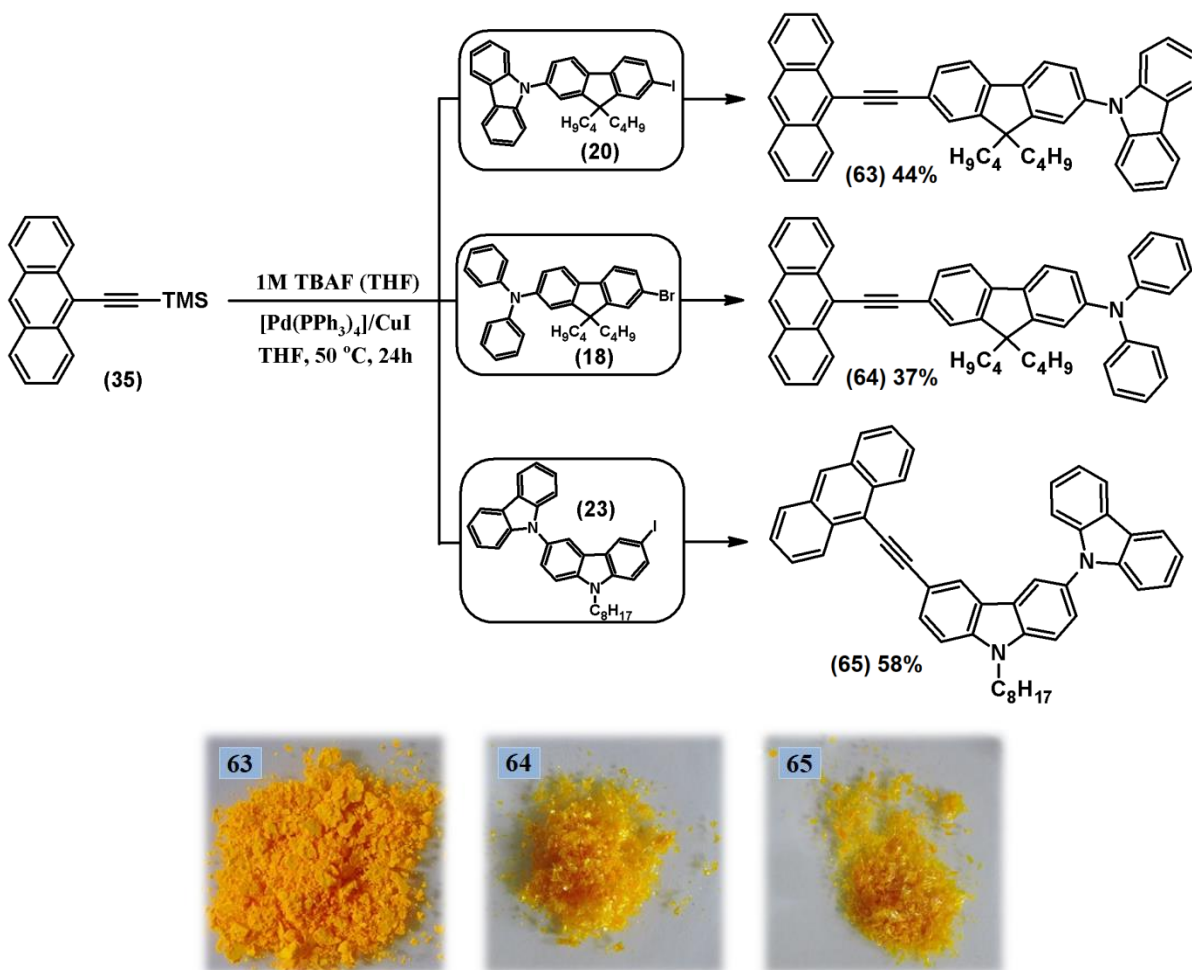


Rysunek 37. Widma ^1H oraz ^{13}C NMR symetrycznej pochodnej 1,3-butadiynu z motywem 6,9'-bikarbazyłowym (**62**).

3.3.13. Pochodne antracenu niesymetrycznie podstawione motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – trzecia grupa związków docelowych

Za sprawą swoich interesujących właściwości fotofizycznych antracen stanowi chętnie wykorzystywany motyw w syntezie związków luminescencyjnych badanych pod kątem potencjalnego zastosowania w obszarze organicznej elektroniki (część literaturowa; podrozdział 2.3). Wyróżniający się (ze względu na właściwości fotofizyczne) na tle innych aromatycznych motywów antracen (podstawnik antracen-9-ylowy), także w niniejszej pracy został kilkakrotnie wykorzystany w syntezie związków docelowych. Pierwszą grupę pochodnych zawierających w strukturze motyw antracen-9-ylowy stanowią przedstawione na schemacie 27 związki **63-65**. Syntezę niniejszych materiałów molekularnych zrealizowano w oparciu o reakcję desililowania z następczym sprzęganiem Sonogashiry. Wybór metody syntezy był podyktowany przede wszystkim koniecznością uwzględnienia niestabilności „wolnej” (tj. niezabezpieczonej grupą TMS) formy 9-etynyloantracenu [271]. Do reakcji wykorzystano zatem zabezpieczoną grupą TMS etynyłową pochodną antracenu (**35**) oraz trzy, wcześniej otrzymane halogenowe heteroaryle zawierające motyw fluorenu i/lub karbazolu

(tj. **18**, **20** i **23**). Desililowanie zapoczątkowujące cykl sprzęgania Sonogashiry zrealizowano przy pomocy 1M roztworu TBAF.

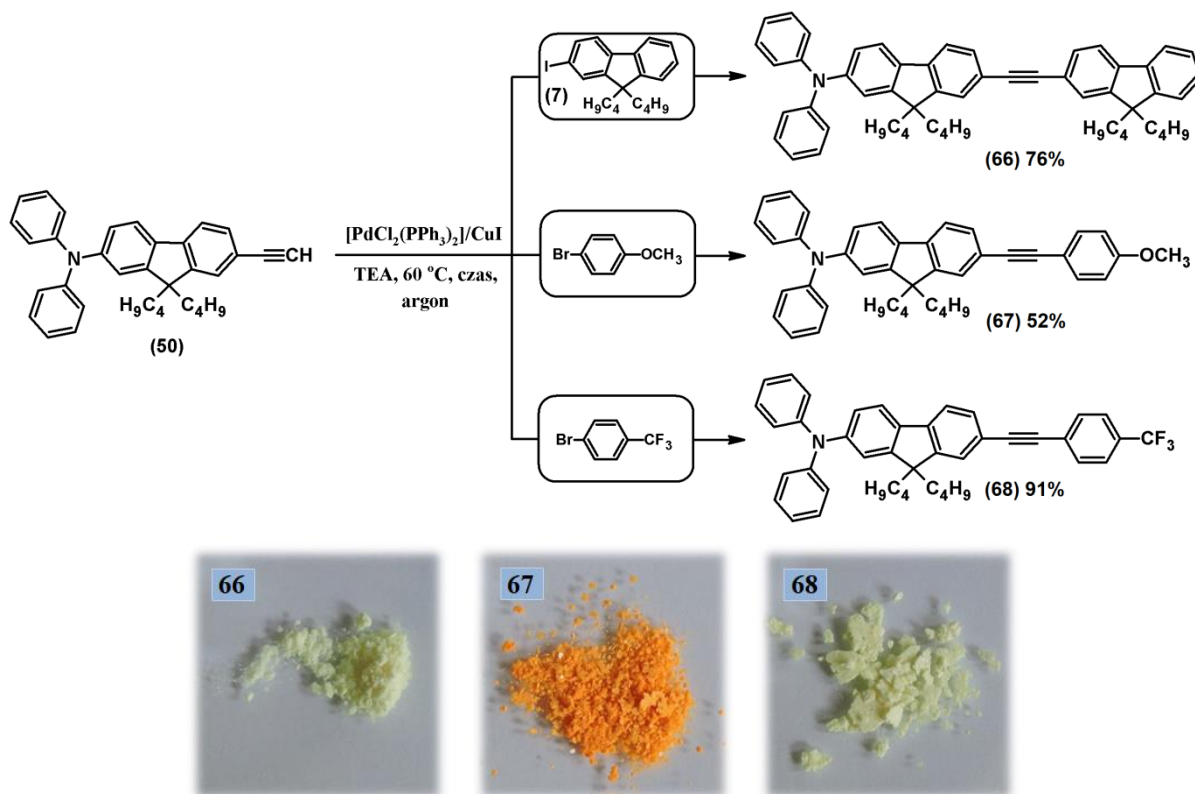


Schemat 27. Synteza antracenowych pochodnych **63-65** oraz postać otrzymanych związków w ciecie stałym.

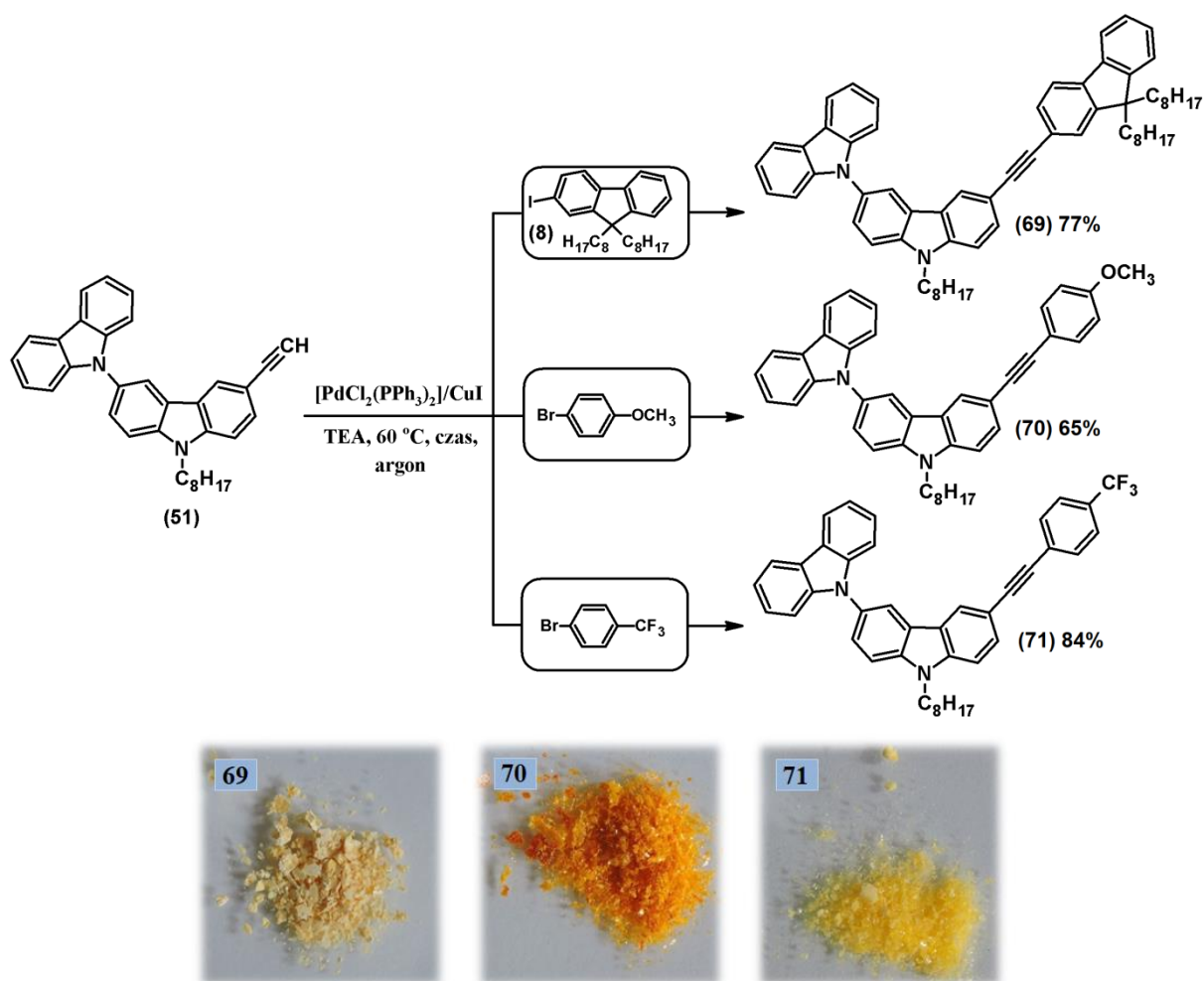
3.3.14. Synteza układów donorowych oraz donorowo-akceptorowych zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy – czwarta grupa związków docelowych

Zaprezentowane na schemacie 28 oraz 29 związki **66-71** otrzymano w oparciu o znaną w literaturze procedurę bazującą na klasycznym sprzęganiu Sonogashiry [282]. Do reakcji wykorzystano dwie, wcześniej zsyntezowane stabilne pochodne etynyłowe (tj. **50** – zawierającą motyw difenyloamino-fluorenylowy oraz **51** – zawierającą motyw 6,9'-bikarbazyłowy). W przypadku obu wybranych terminalnych alkinów (**50** i **51**) jako drugi uczestniczący w reakcji substrat (pochodna halogenowa), wybrano: (i) 2-jodofluoren zawierający identyczne jak etynyłowa pochodna łańcuchy alkilowe (odpowiednio związek **7** lub **8**); (ii) handlowo dostępny p-metoksybromobenzen; (iii) handlowo dostępny

p-(trifluorometylo)bromobenzen. Układ katalityczny w reakcjach sprzęganiach pokazanych na schematach 28 i 29 stanowił $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ wraz z CuI . Reakcje prowadzono w środowisku trietyloaminy stanowiącej jednocześnie rolę rozpuszczalnika jak i (przede wszystkim) zasady deprotonującej terminalny alkin, w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$, przez ustalony czas, wynikający z monitorowania postępu reakcji za pomocą techniki TLC.



Schemat 28. Synteza oraz postać w ciele stałym pochodnych N,N-difenylo-N-(9,9-dibutylofluoren-2-yl)aminy (**66-68**).



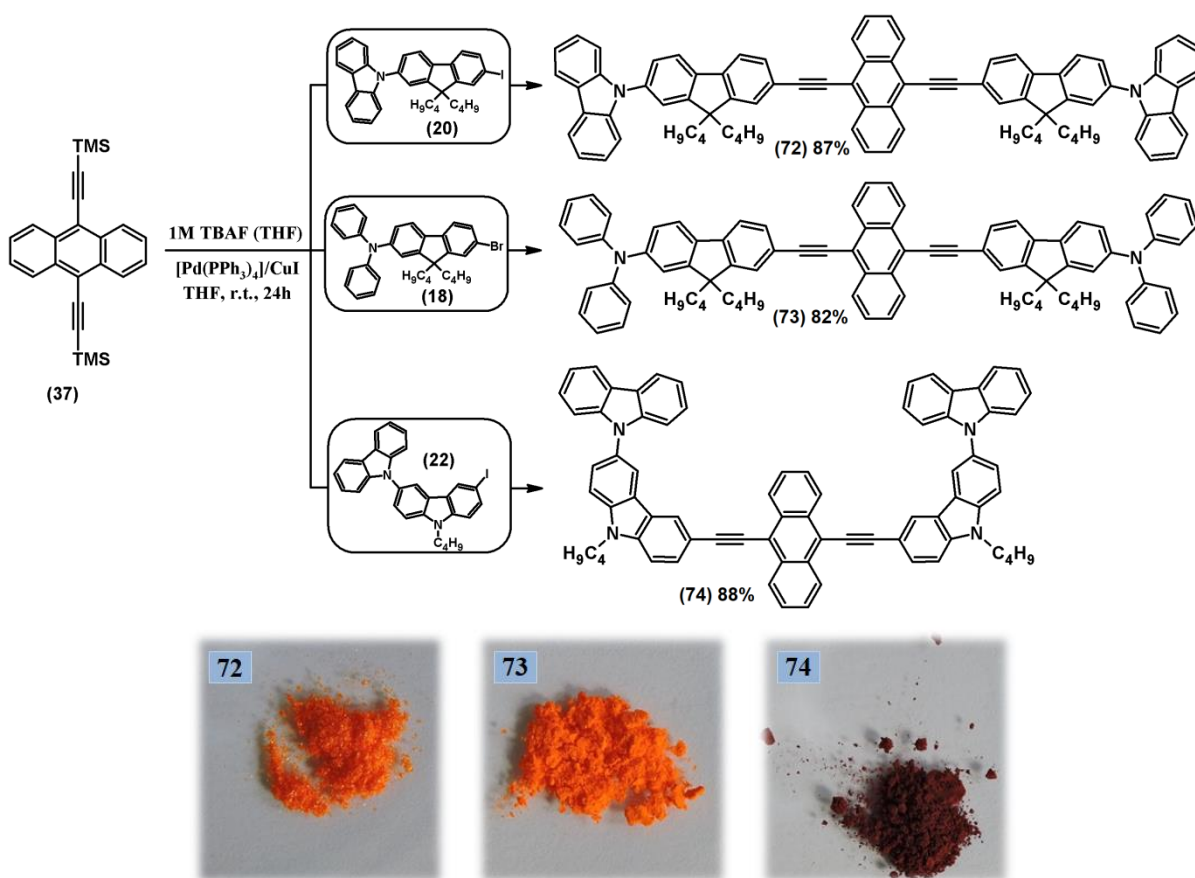
Schemat 29. Synteza i postać w ciele stałym układów zawierających motyw 6,9'-bikarbazylowy (**69-71**).

3.3.15. Symetryczne pochodne antracenu dipodstawione rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – piąta grupa związków docelowych

W kolejnym etapie pracy badawczej zsyntezowano trzy symetryczne pochodne antracenu zawierające w pozycjach 9 i 10 dołączone poprzez mostek acetylenowy rozbudowane motywy fluorenylowe i/lub karbazyłowe (związki **72-74**, schemat 30). Opisywane układy zawierające jednostkę antracen-9,10-dyilową stanowią (wraz ze związkami **63-65**) drugą klasę materiałów molekularnych posiadających w swej strukturze motyw antracenu.

Próby otrzymania związków **72-74** poprzez klasyczny wariant sprzęgania Sonogashiry z udziałem 9,10-dibromoantracenu oraz wytypowanych pochodnych etynylowych nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Pomimo prowadzenia syntezy we wrzącej trietyloaminie i zastosowania nadmiaru pochodnej etynylowej, obserwowano niski stopień

przereagowania 9,10-dibromoantracenu a w konsekwencji niską wydajność reakcji (nie przekraczającą 30%). Dodatkowo, za sprawą wcześniej opisanych problemów dotyczących nietrwałości etynylowych pochodnych antracenu (mono- oraz di-), niemożliwe było zastosowanie w tym sprzęganiu 9,10-dietynylantracenu. Wobec powyższego przeprowadzono 9,10-dibromoantracenen w pochodną silylowaną (**37**) i ten ostatni wykorzystano do syntez pokazanych na schemacie **30**. Związek **37** poddano *in-situ* reakcji desililowania (za pomocą TBAF) a następnie sprzęganiu Sonogashiry (wariant *one-pot*). W opisany sposób sprzęganiu z **37** poddano trzy halogenowe pochodne posiadające w swej strukturze motywy przewodnie – fluorenylowy oraz karbazylowy (tj. pochodne **18**, **20** i **22**).



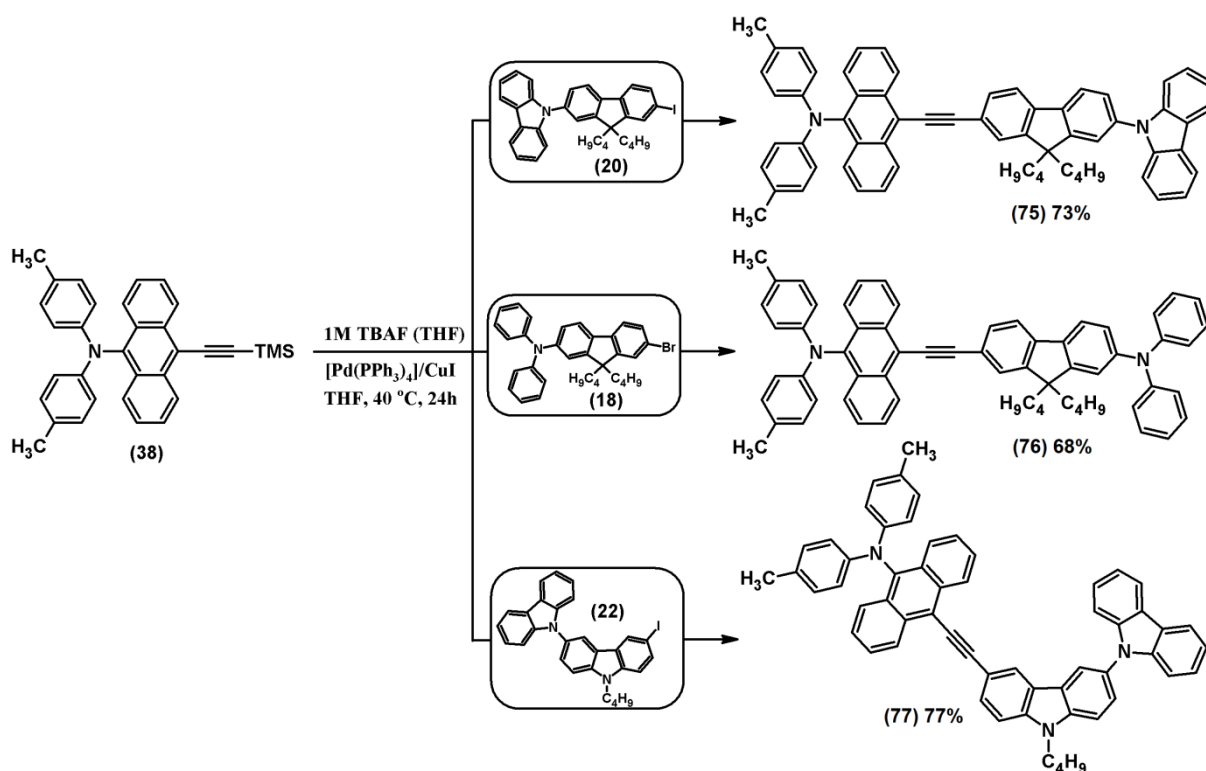
Schemat 30. Synteza oraz postać w ciele stałym pochodnych antracenu podstawionych w pozycjach 9 i 10 rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol.

3.3.16. Pochodne N,N-ditolilo-N-(antracen-9-yl)aminy zawierające rozbudowane motywy fluorenu i/lub karbazolu – szósta grupa związków docelowych

Przedstawione dotąd związki docelowe zawierające motyw antracenu (których syntezę oraz budowę opisano w podrozdziałach 3.3.13 oraz 3.3.15) to pochodne podstawione (odpowiednio w pozycji 9 lub 9 i 10 układu aromatycznego antracenu) jednym lub dwoma

rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol, dołączonymi do struktury poprzez mostek acetylenowy.

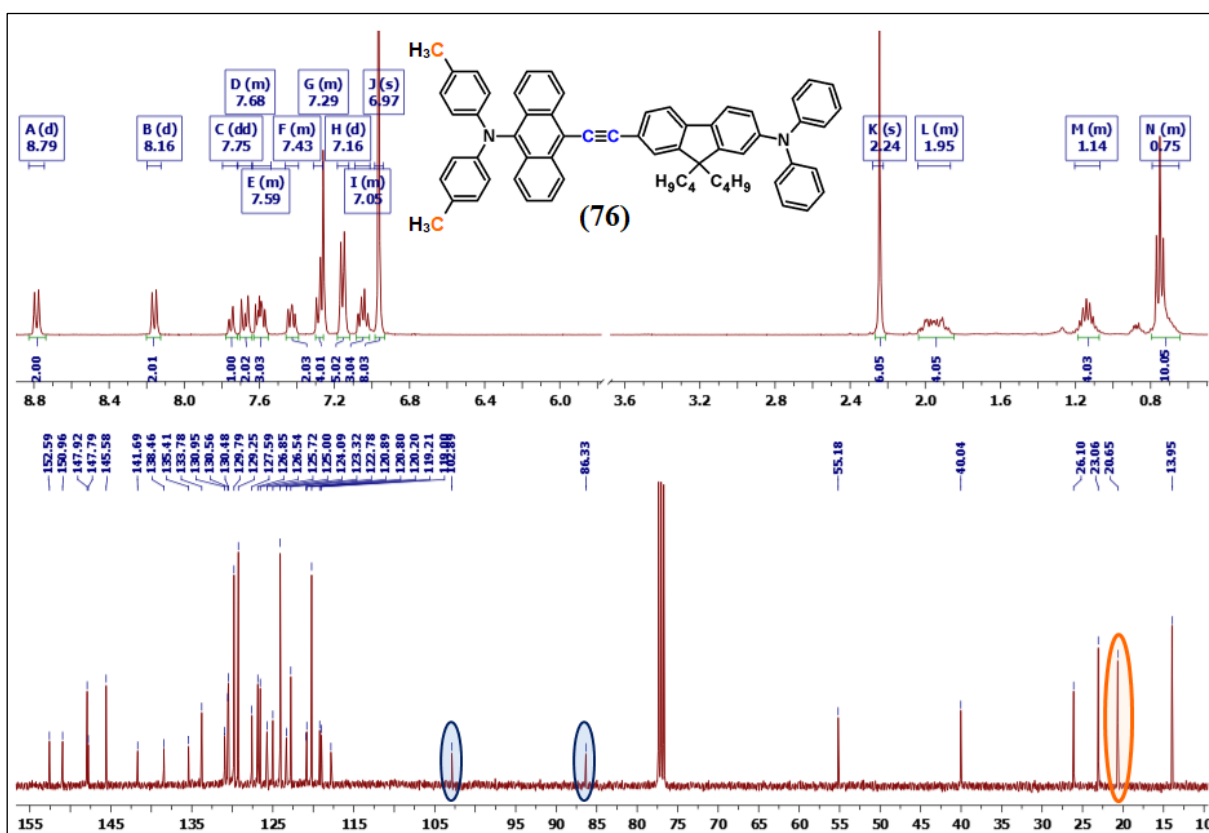
W ramach niniejszej pracy postanowiono otrzymać jeszcze jedną klasę organicznych materiałów molekularnych posiadających motyw antracenu. Ta trzecia grupa pochodnych to niesymetryczne układy zawierające – dołączony bezpośrednio, w pozycji 9 układu antracenowego – motyw N-donorowy (tj. grupę N,N-ditoliloaminową), natomiast w pozycji 10 (a więc z drugiej strony struktury wiodącej) przyłączony za pomocą acetylenowego łącznika układ fluorenu lub karbazolu wzbogacony dodatkowo grupami donorowymi (N-karbazylową lub N,N-difenyloaminową) – schemat 31, związki **75-77**. Syntezę zaprezentowanych na poniższym schemacie związków zrealizowano – podobnie jak w przypadku wszystkich docelowych układów zawierających antracen – w oparciu o metodę desililowania *in-situ* z następczym sprzęganiem Sonogashiry. Do reakcji wykorzystano pochodną trimetylosililoetynylową **38** oraz trzy prekursory halogenowe, tj. związki **18**, **20** i **22** a jako czynnika desililującego użyto 1M roztworu TBAF. Dzięki zastosowaniu opisanej powyżej procedury otrzymano z dobrymi wydajnościami (oscylującymi w okolicach 70%) trzy zaplanowane pochodne antracenu (**75-77**).





Schemat 31. Synteza pochodnych N,N-ditolilo-N-(antracen-9-yl)aminy zawierających motyw fluorenu i/lub karbazolu (**75-77**).

Na rysunku 38 przedstawiono reprezentatywne widmo protonowe oraz węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego dla związku **76**. Na widmie protonowym dla opisywanej grupy związków charakterystycznym sygnałem był rejestrowany w postaci intensywnego singletu pik występujący przy 2.25 przesunięcia chemicznego, pochodzący od sześciu protonów dwóch równocennych grup metylowych obecnych w strukturze podstawnika ditoliloaminowego. Z kolei na widmie ^{13}C NMR obserwowano przede wszystkim dwa charakterystyczne sygnały o niskiej intensywności pochodzące od obecnego w strukturze mostka acetylenowego.

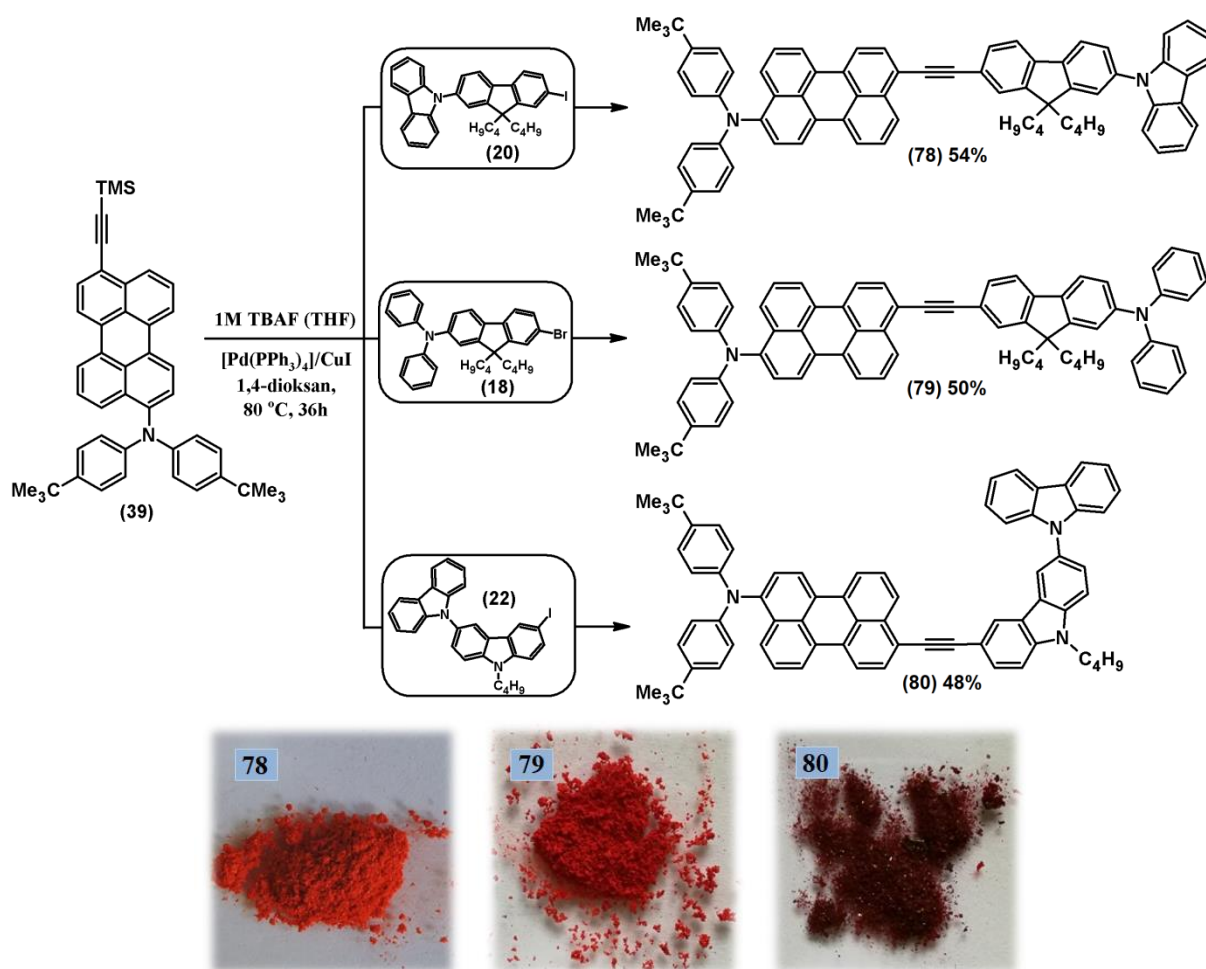


Rysunek 38. Widma ^1H oraz ^{13}C NMR związku **76**.

3.3.17. Pochodne perylenu połączone za pomocą mostka acetylenowego z układami zawierającymi fluoren i/lub karbazol – siódma grupa związków docelowych

Celem uzyskania szerszej wiedzy o relacjach struktura a właściwości (absorpcyjne i emisyjne w szczególności) otrzymano również trzy nowe pochodne zawierające w strukturze motyw perylenu (związki **78-80**). Jak wiadomo, pochodne perylenu, zwłaszcza perylenodiimidy, perylenotetraestry i π -rozszerzone pochodne – np. bisantenyl czy też peryleny ze skondensowanymi układami heterocyklicznymi należą do wiodących materiałów we współczesnej organicznej elektronice. Celem uzyskania odpowiedniej rozpuszczalności, a także by ograniczyć oddziaływania warstwowe (π -stacking) wprowadzono do struktury nowych pochodnych perylenu grupy N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)aminowe. Analizując budowę nowych pochodnych perylenu można zauważyć ich podobieństwo do wcześniej opisanych (podrozdział 3.3.16) związków **75-77** zawierających motyw N,N-ditoliloaminowy. Będzie więc możliwe przedyskutowanie różnic i podobieństw w kontekście relacji struktura a właściwości.

Syntezę omawianych pochodnych perylenu zrealizowano w wariantcie „one-pot” zaczynającym się od desililowania *in-situ* z następczym sprzęganiem Sonogashiry. Początkowo syntezy próbowano zrealizować (analogicznie jak w przypadku pochodnych antracenu) w temperaturze pokojowej, a następnie w 40 °C, w środowisku tetrahydrofuranu. Jednakże zaobserwowano, iż reakcja przebiega z niskimi wydajnościami (poniżej 25%) jeśli jest prowadzona w tak łagodnych warunkach. Postanowiono zatem zastosować 1,4-dioksan jako rozpuszczalnik – dzięki temu możliwe było uzyskanie znacznie wyższej temperatury podczas prowadzenia syntezy (80 °C). Podwyższenie temperatury pozwoliło na całkowitą konwersję substratu trimetylosililoetynowego (**39**) po 36 godzinach prowadzenia reakcji (z monitorowaniem jej postępu za pomocą techniki TLC). Wydajność syntez związków **78-80** pokazanych na schemacie 32 oscyluje w okolicach 50% i związana jest nie tylko z efektywnością samej procedury syntetycznej lecz także z trudnościami w etapie oczyszczania powstających produktów. Otóż aby uzyskać czyste produkty wymagana była pracochłonna, dwukrotna chromatografia kolumnowa oraz (w przypadku związków **79** i **80**) dodatkowe odmywanie nadal obecnych w tych produktach zanieczyszczeń zimnym metanolem lub krystalizacja z etanolu.

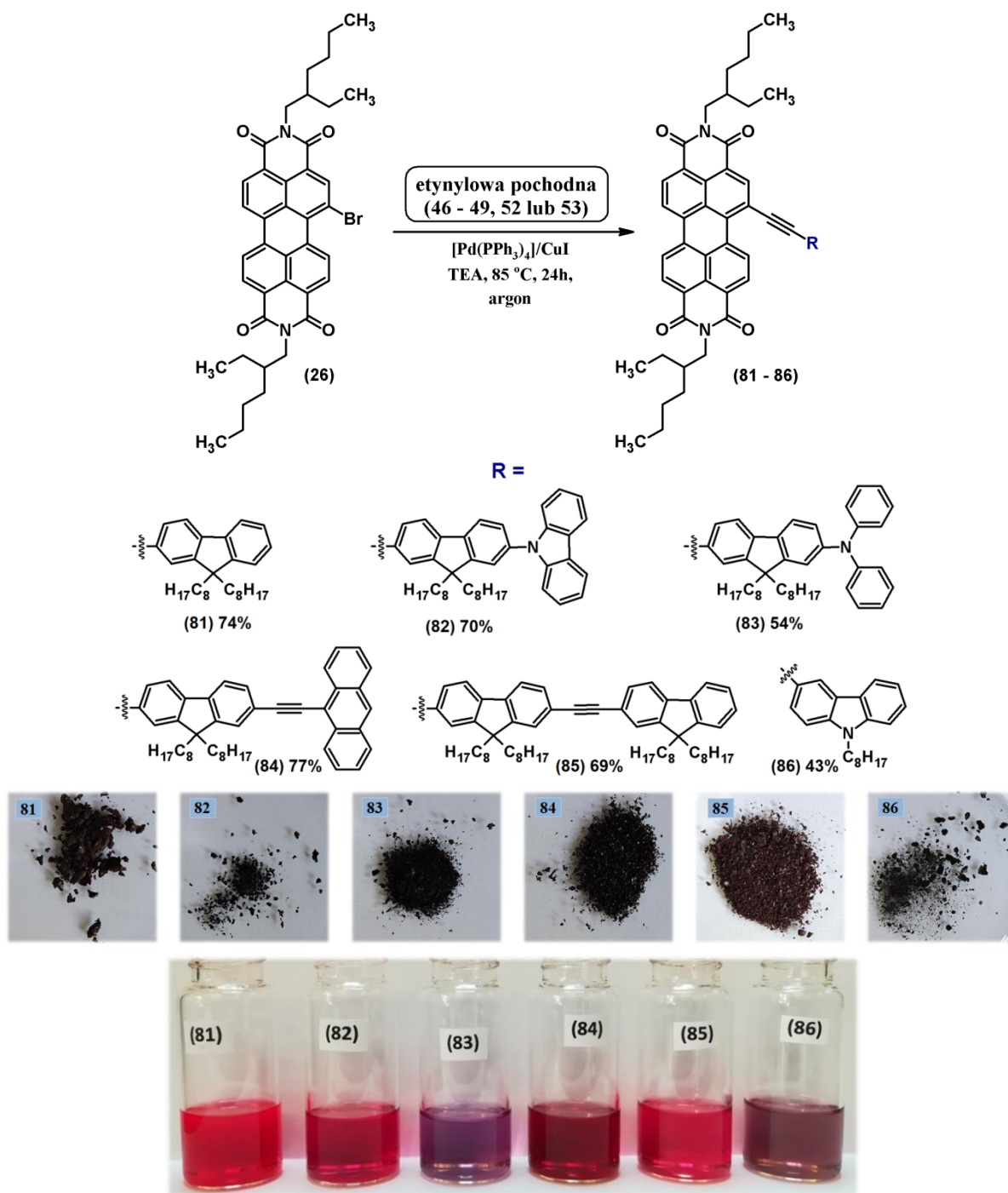


Schemat 32. Synteza pochodnych perylenu (**78-80**) wraz z postacią związków w cieple stałym.

3.3.18. Pochodne PDI połączone poprzez wiązanie potrójne z rozbudowanymi motywami fluorenu (karbazolu) – ósma grupa związków docelowych

Ostatnią grupę związków zsyntezowanych w ramach niniejszej pracy stanowią pochodne perylenodiimidu (PDI). Syntezę związków przedstawionych na schemacie 33 zrealizowano w oparciu o klasyczny wariant sprzęgania Sonogashiry pomiędzy pochodną **26** a szeregiem wcześniej uzyskanych, stabilnych, terminalnych alkinów zawierających w swej strukturze motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy (odpowiednio: **46-49**, **52** i **53**). Niemożliwe było bowiem w tym przypadku zastosowanie metody *one-pot*, bazującej na desililowaniu *in-situ*, z następczym sprzęganiem Sonogashiry, ponieważ pochodne PDI wykazują silne właściwości akceptorowe – łatwo ulegają atakowi twardych zasad Lewisa, np. anionów fluorkowych (źródłem których może być TBAF lub KF). Powstaje wówczas niepożądany rodnikooanion ulegający reakcjom ubocznym – oczekiwane sprzęganie nie zachodzi wcale [276]. Celem uzyskania jak najlepszej rozpuszczalności (a tym samym przetwarzalności) docelowych materiałów, wszystkie pochodne etynylowe wykorzystane do

reakcji sprzęgania zawierały w swojej strukturze łańcuchy *n*-oktylowe (jeden – motyw karbazylowy lub dwa (a nawet cztery, **85**) – dla układów zawierających w strukturze fluoren).



Schemat 33. Synteza pochodnych PDI (**81-86**) wraz z postacią otrzymanych związków w ciele stałym oraz w roztworze (CH_2Cl_2 ; $c = 10^{-4}$ mol/L) widzianych w świetle widzialnym.

3.4. Właściwości termiczne wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych

3.4.1. Wstęp

Organiczne materiały (zarówno molekularne jak i polimerowe), projektowane i syntezowane z zamiarem zastosowania w obszarze organicznej elektroniki powinny spełniać określone wymagania dotyczące właściwości termicznych. Przede wszystkim, związki organiczne predestynowane do zastosowań jako materiały elektroaktywne powinny posiadać odpowiednio wysoki próg stabilności termicznej. Jest to szczególnie istotne podczas pracy organicznych podzespołów elektronicznych, gdyż w trakcie przepływu ładunku elektrycznego przez ich wnętrza (podczas pracy urządzenia), wydzielają się dosyć pokaźne ilości ciepła [283,284]. Wydzielające się ciepło może negatywnie wpływać na właściwości luminescencyjne związków stanowiących warstwę luminoforu, powodując między innymi zmniejszenie luminescencji czy przesunięcie maksimum emitowanej długości fali. Ponadto, wydzielana energia cieplna może powodować tworzenie się formy krystalicznej w obrębie poszczególnych warstw organicznych, co z kolei skutkuje pojawieniem się mikropęknięć a tym samym zmniejszeniem mobilności ładunków elektrycznych pomiędzy elektrodami i w konsekwencji znacznym wzrostem wymaganego napięcia pracy urządzenia. Poza stabilnością termiczną, równie istotną rolę w kwestii sprawności urządzeń opartych na organicznych podzespołach odgrywa temperatura, w której obserwowane są przejścia fazowe. Korzystnie jest bowiem, gdy organiczne materiały molekularne wykazują cechy stabilnych (w szerokim zakresie temperatur) szkieletów molekularnych, dzięki czemu możliwe jest otrzymywanie jednolitych warstw organicznych za pomocą prostej i stosunkowo taniej techniki rozwirowania z roztworu. Dodatkowo, warstwy uzyskane w oparciu o związki elektroaktywne mające postać ciał amorficznych, pozwalają na konstrukcję urządzeń o znacznie wyższym stopniu elastyczności. W dalszej części niniejszego podrozdziału omówione zostały właściwości termiczne wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych. Wzory półproduktów i docelowych materiałów molekularnych (wraz z przypisaną numeracją porządkującą), znajdują się w dołączonym do niniejszej pracy dodatku składającym się z dwóch oddzielnych kart zatytułowanych „otrzymane półprodukty” oraz „otrzymane związki docelowe”.

3.4.2. Właściwości termiczne wybranych półproduktów

Wybrane prekursory z pomocą których uzyskano związki docelowe, z uwagi na ich interesujące właściwości luminescencyjne, zostały poddane wnikliwszej analizie, w tym postanowiono zbadać ich właściwości termiczne (tabela 4).

Pierwsze, spośród opisanych w tabeli związków (**25** i **26**) to pochodne perylenodiimidu (PDI). Układy te charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, wykazując 5% ubytek masy ($T_{5\%}$) powyżej 350 °C. Analiza profili DSC uzyskanych dla **25** i **26** wskazuje, iż obie pochodne mają postać krystalicznych ciał stałych, dla których obserwowany jest endotermiczny pik przy 357 °C (dla **25**) oraz 315 °C (**26**), odpowiadający ich temperaturom topnienia. Podczas chłodzenia stopionych próbek obserwowany jest egzotermiczny pik odpowiadający procesowi krystalizacji, zachodzącej odpowiednio w temperaturze 346 °C (**25**) oraz 302 °C (**26**).

Następna grupa związków przedstawionych w tabeli 4 to trzeciorzędowe aminy aromatyczne (oraz ich bromowane pochodne), zawierające w strukturze motyw antracenu (**29** i **31**) lub perylenu (**30** i **32**). Analizując wpływ budowy chemicznej na stabilność termiczną omawianych pochodnych, zauważono iż aminy aromatyczne charakteryzują się wyższą (o około 50 °C) temperaturą, w której obserwuje się 5% ubytku masy niż ich analogi bromowane. Spośród wyróżnionej grupy, związek **29** (tj. bromowana amina zawierająca w strukturze motyw antracenu), charakteryzuje się najmniejszą stabilnością termiczną wśród opisywanych półproduktów ($T_{5\%} = 245$ °C). Aryloaminy (**29-32**) poddane analizie za pomocą techniki DSC, wykazywały podczas pierwszego biegu ogrzewania (10 °C/min) temperaturę topnienia, co wskazuje, iż zsyntezowane układy miały formę krystaliczną. Podczas chłodzenia dla badanych układów nie zarejestrowano pików egzotermicznych odpowiadających za proces krystalizacji. Ogrzewane w drugim biegu (10 °C/min), wykazywały przejście szkliste (T_g), przy czym aminy aromatyczne zawierające w strukturze antracen (tj. **29** i **31**) charakteryzowały się niższą temperaturę zeszklenia niż aminy z jednostką perylenu (**30** i **32**). Ponadto, za wyjątkiem związku **32** (dla którego obserwowano zimną krystalizację w temperaturze 199 °C), pozostałe pochodne stanowiły stabilne (w szerokim zakresie temperatur) szkła molekularne.

Ostatnią grupę półproduktów, których właściwości termiczne przedstawiono w tabeli 4 stanowią pochodne trimetylosililoetynyłowe (**40,41, 43-45**). Badane układy odznaczają się wysoką stabilnością termiczną, wykazując (za wyjątkiem sililowanej pochodnej 6,9'-bikarbazolu, tj. **43**) 5% ubytek masy powyżej 300 °C. Dodatkowo, etynyłowe pochodne

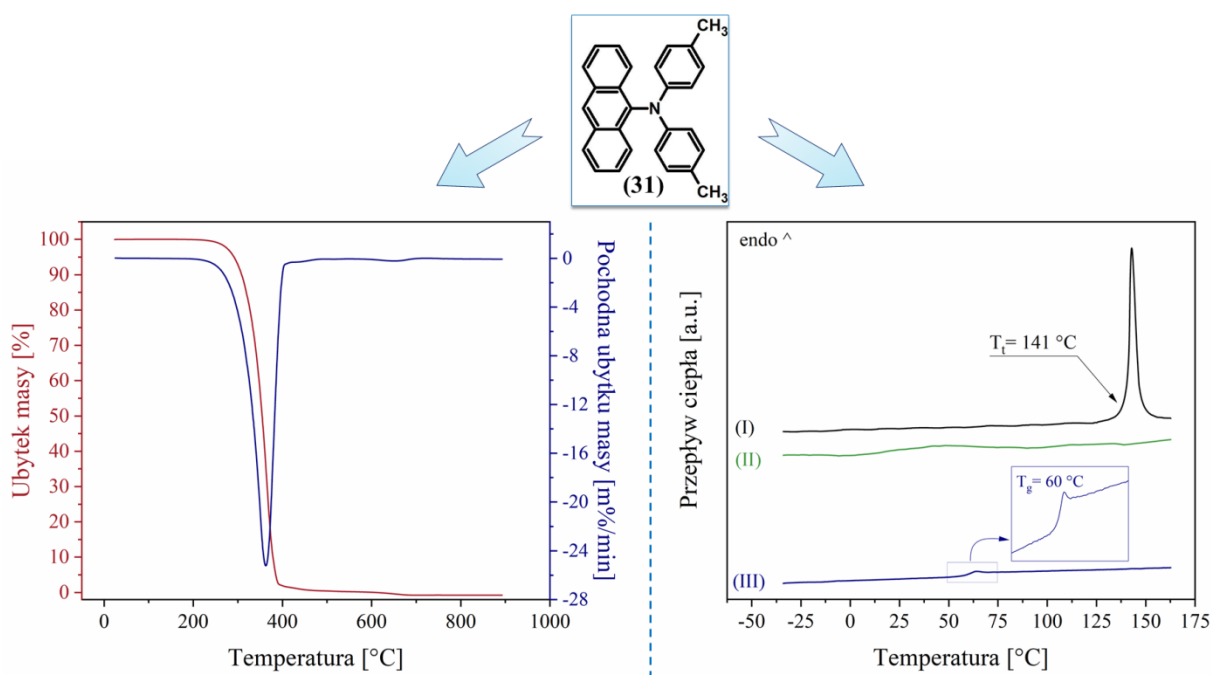
zabezpieczone grupą TMS, charakteryzują się niską pozostałością w temperaturze 800 °C (poniżej 10% początkowej masy). Wyjątek w tej kwestii stanowi pochodna zawierająca w strukturze motyw antracenu (związek **44**) dla której pozostałość w 800 °C wynosi 48%. Analiza termogramów DSC dla analizowanej grupy półproduktów wskazuje, iż związki **40** oraz **44** stanowią stabilne szkła molekularne, wykazujące podczas pierwszego jak i drugiego biegu ogrzewania przejście szkliste w temperaturze: -9 °C (dla **40**) oraz 37 °C (**44**). Wszystkie zanalizowane za pomocą techniki DSC pochodne trimetylosililoetynowe wykazują przejścia szkliste w stosunkowo niskich temperaturach (poniżej 40 °C). Spośród badanych związków zawierających w strukturze grupę TMS, tylko pochodna **45** wykazywała w drugim biegu ogrzewania zimną krystalizację w temperaturze 30 °C.

Na rysunku 39 przedstawiono krzywą termograwimetryczną (wraz z pochodną – DTG) oraz termogram DSC dla reprezentującego grupę półproduktów związku **31**.

Tabela 4. Właściwości termiczne wybranych półproduktów.

Numer związku	TGA				DSC		
	T _{5%} [°C] ^[a]	T _{10%} [°C] ^[a]	T _{max} [°C] ^[b]	CR [%] ^[c]	T _g [°C] ^[d]	T _k [°C] ^[e]	T _t [°C] ^[f]
(25)	445	462	515	11	---	346 ^[g]	357
(26)	352	388	399, 500	25	---	302 ^[g]	315
(29)	245	257	257, 385	24	82	---	210
(30)	277	351	424	18	134	---	158
(31)	291	308	362	0	60	---	141
(32)	339	370	437	1	114	199	252
(40)	351	378	436	8	-9	---	---
(41)	319	335	392	1	4	---	70
(43)	264	286	316	9	39	---	137
(44)	384	421	393, 475	48	37	---	---
(45)	337	398	437, 466	5	-15	30	91

[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_t – temperatura topnienia; [g] krystalizacja podczas schładzania stopionej próbki.



Rysunek 39. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla pochodnej **31**.

Przedstawione powyżej wyniki badań właściwości termicznych półproduktów mogą być przydatne w projektowaniu złożonych struktur, w których obecne będą motywy i grupy występujące w tych półproduktach – jako elementy składowe. Przykładowo informacja, iż półprodukty zawierające takie motywy strukturalne, jak diaryloaminowe, dialkylfluorenylowe, N-alkilokarbazyłowe są bardzo trwałe termicznie, będzie skłaniać projektujących nowe materiały molekularne do wprowadzania tych motywów do złożonych struktur.

3.4.3. Właściwości termiczne związków docelowych

Symetryczne pochodne acetyleny (**54-58**) stanowią pierwszą grupę związków docelowych, dla których określono właściwości termiczne. Zsyntezowane materiały molekularne charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną (tabela 5). Pochodne **54-57** wykazują $T_{5\%}$ powyżej 300 °C. Jedynie związek **58** odznacza się nieco niższą stabilnością ($T_{5\%} = 283$ °C), co prawdopodobnie jest związane z obecnością dwóch grup trimetylosililoetynowych w cząsteczce. Ponadto, wszystkie badane acetyleny charakteryzują się niską pozostałością w 800 °C ($CR \leq 13\%$).

Analizy DSC wykonane dla układów **54-58** wykazały, że zsyntezowane pochodne mają tendencję do tworzenia formy krystalicznej – za wyjątkiem acetyleny **58** będącym stabilnym, ciałem amorficznym. W odniesieniu do pozostałych pochodnych **54-57**,

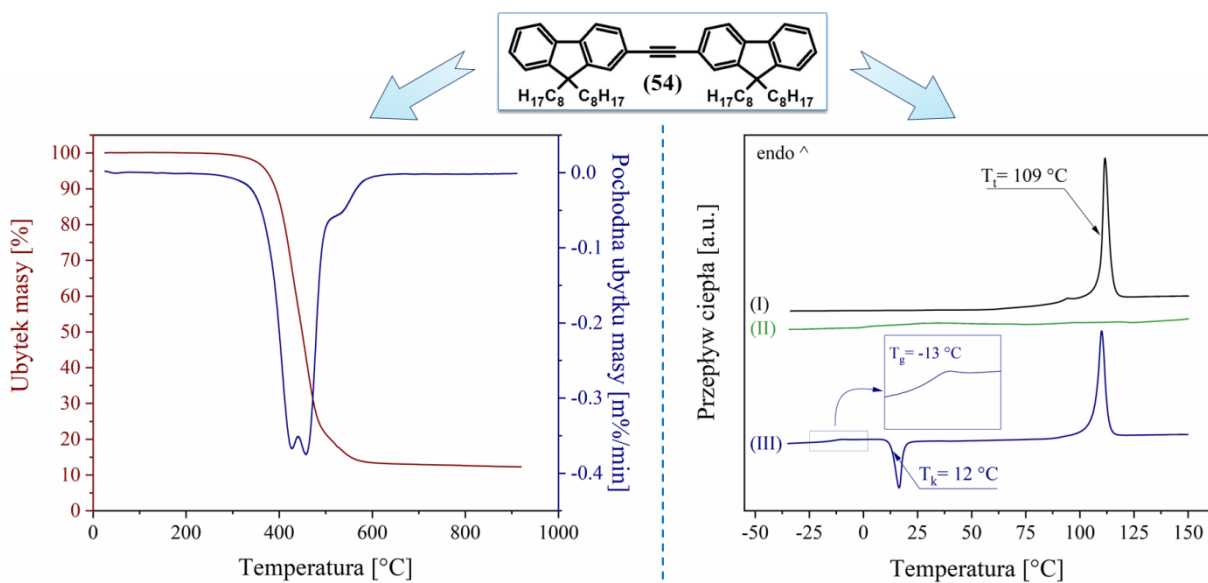
w pierwszym biegu ogrzewania obserwowano endotermiczny pik odpowiadający temperaturze topnienia. Podczas chłodzenia proces krystalizacji zaobserwowano wyłącznie dla acetyleny zawierającego motyw karbazylo-fluorenylowy (**56**) w temperaturze 159 °C. Pozostałe związki (**54**, **55** oraz **57**) wykazywały egzotermiczny pik dopiero w drugim biegu ogrzewania (zimna krystalizacja). Ponadto, za wyjątkiem pochodnej **56** (pozostającej wyłącznie w postaci krystalicznej), pozostałe acetyleny w drugim biegu ogrzewania wykazywały przejście szkliste (T_g) o wysoce zróżnicowanej wartości temperatury.

Na rysunku 40 przedstawiono procesy termiczne (TG oraz DSC) dla – reprezentującego grupę symetrycznych pochodnych acetyleny – związku **54**.

Tabela 5. Właściwości termiczne grupy symetrycznych pochodnych acetyleny (**54-58**).

Numer związku	TGA				DSC		
	$T_{5\%}$ [°C] [a]	$T_{10\%}$ [°C] [a]	T_{max} [°C] [b]	CR [%] [c]	T_g [°C] [d]	T_k [°C] [e]	T_t [°C] [f]
(54)	373	392	428, 458	13	-13	12	109
(55)	312	320	379	8	39	102	205
(56)	370	396	453, 658	0	---	159 [g]	188
(57)	396	419	420, 469, 690	10	93	147	267
(58)	283	307	339, 442	8	24	---	---

[a] $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_t – temperatura topnienia; [g] krystalizacja podczas schładzania stopionej próbki.



Rysunek 40. Krzywa termogravimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla otrzymanego związku **54**.

Druga grupa związków badanych pod kątem właściwości termicznych to układy zawierające mostek 1,3-butadien-1,4-diolowy, łączący dwie jednostki aromatyczne (heteroaromatyczne) posiadające w swojej strukturze rozbudowane motywy fluorenu i/lub karbazolu (**59-62**). Otrzymane w pracy 1,4-diarylo-1,3-butadieny stanowią układy o wysokiej stabilności termicznej (tabela 6). Porównując jednak opisywane związki z odpowiednikami acetylenowymi (**54** vs **59** oraz **57** vs **61**), można zauważyć iż obecność dodatkowego wiązania potrójnego w strukturze (mostek diacetylenowy zamiast acetylenowego), wpływa negatywnie na stabilność termiczną. Mianowicie temperatura, w której obserwuje się 5% ubytek masy ulega obniżeniu w przybliżeniu o około 50 °C. Ponadto, w przeciwieństwie do pochodnych acetylenu, układy diynowe (**59-62**) charakteryzują się wysoką procentową pozostałością w temperaturze 800 °C, która w skrajnym przypadku wynosi nawet 50% (związek **60**).

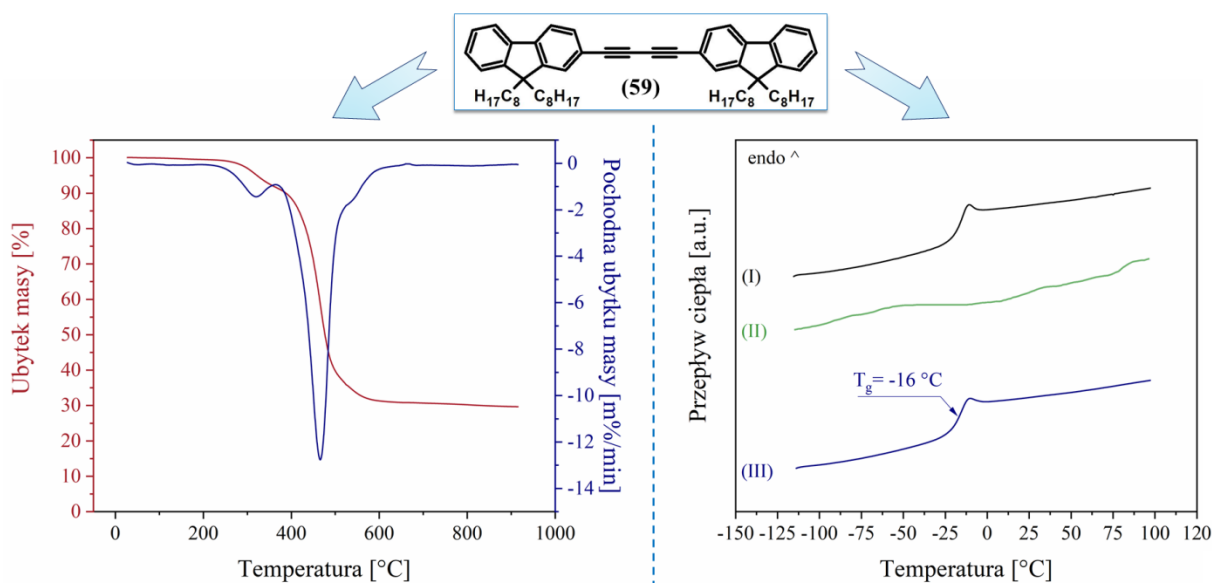
W oparciu o wyniki analizy DSC stwierdzono, iż pochodna butadienu zawierająca motyw fluorenylowy (**59**) wykazuje jedynie temperaturę witrifikacji ($T_g = -16$ °C) stanowiąc wyłącznie materiał amorficzny (w przeciwieństwie do swego odpowiednika acetylenowego, który poza T_g wykazywał również zimną krystalizację, oraz – będącą konsekwencją tego zjawiska – temperaturę topnienia). Pozostałe butadieny (tj. **60-62**) w pierwszym biegu ogrzewania wykazywały endotermiczny pik powyżej 200 °C odpowiadający ich temperaturze topnienia (co wskazuje iż związki zostały otrzymane jako substancje krystaliczne). Podczas chłodzenia omawiane pochodne nie ulegały procesowi krystalizacji. W drugim biegu ogrzewania dla rozpatrywanych próbek obserwowano przejście ze stanu szklanego w stan ciekły w temperaturze powyżej 90 °C (T_g), przy czym związek **60** podczas dalszego ogrzewania krystalizował wykazując egzotermiczny pik w temperaturze 178 °C, natomiast dwa pozostałe układy (**61** i **62**) nie wykazywały tendencji do przejścia w stan krystaliczny.

Rysunek 41 przedstawia właściwości termiczne (w tym krzywą termogravimetryczną oraz termogram DSC) dla pierwszego z otrzymanych przedstawicieli 1,4-diarylo-1,3-butadienów (związek **59**).

Tabela 6. Właściwości termiczne pochodnych 1,3-butadiynu (**59-62**).

Numer związku	TGA				DSC		
	T _{5%} [°C] [a]	T _{10%} [°C] [a]	T _{max} [°C] [b]	CR [%] [c]	T _g [°C] [d]	T _k [°C] [e]	T _i [°C] [f]
(59)	322	388	321, 465	30	-16	---	---
(60)	396	438	468, 553	50	118	178	258
(61)	347	421	465	21	92	---	218
(62)	418	477	493, 512	36	93	---	244

[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_i – temperatura topnienia.



Rysunek 41. Krzywa termogravimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla związku docelowego **59**.

Analizując właściwości termiczne trzeciej grupy związków docelowych (pochodne antracenu), można zauważyć iż wszystkie zsyntezowane układy (**63-65**) w kwestii stabilności termicznej zachowują się podobnie (tabela 7). Mianowicie, otrzymane materiały molekularne wykazują 5% ubytek masy przy zbliżonej wartości temperatury (wynoszącej około 360 °C). Ponadto, związki te nie ulegają całkowitej dekompozycji w temperaturze 800 °C – pozostałość kształtuje się na poziomie 35% (CR).

Na podstawie analizy wyników DSC, stwierdzono dodatkowo, że antracenowe pochodne **63-65** są szkłami molekularnymi wykazującymi T_g powyżej temperatury pokojowej, przy czym najwyższą temperaturę witrifikacji posiada pochodna z motywem karbazylo-fluorenylowym (**63**, T_g = 95 °C) a najniższą z układem 6,9'-bikarbazylowym (**65**, T_g = 52 °C). W pierwszym biegu ogrzewania jedynie związek **63** posiadał endotermiczny pik

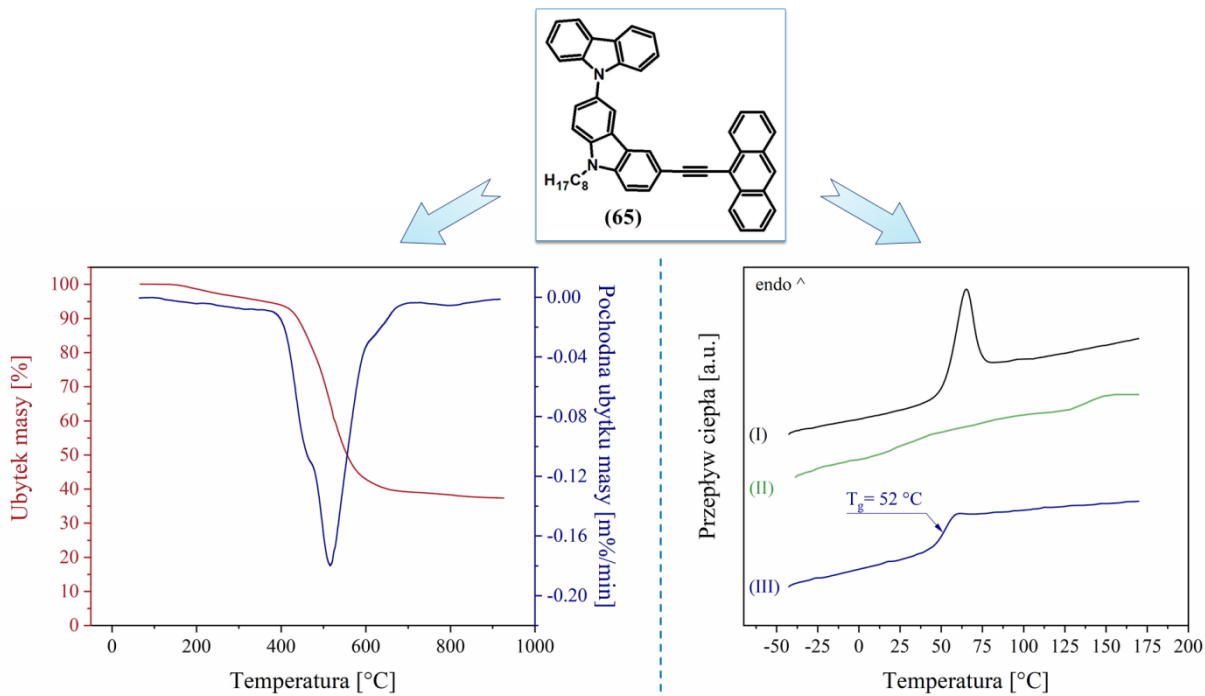
w 231 °C odpowiadający temperaturze topnienia. Podczas chłodzenia jak i ogrzewania w następnym biegu, badany układ nie wykazywał przemiany egzoenergetycznej, stanowiąc materiał amorficzny wykazujący jedynie przemianę fazową drugiego rzędu (T_g). Pozostałe dwie pochodne (**64** oraz **65**) zarówno w pierwszym jak i w drugim biegu ogrzewania posiadały wyłącznie temperaturę zeszklenia.

Na rysunku 42 przedstawiono krzywą termograwimetryczną (wraz z DTG) oraz termogram DSC, wykonane dla związku **65** (pochodnej antracenu z motywem 6,9'-bikarbazylowym).

Tabela 7. Właściwości termiczne pochodnych z motywem antracenu (**63-65**).

Numer związku	TGA				DSC		
	$T_{5\%}$ [°C] [a]	$T_{10\%}$ [°C] [a]	T_{max} [°C] [b]	CR [%] [c]	T_g [°C] [d]	T_k [°C] [e]	T_i [°C] [f]
(63)	359	436	492	37	95	---	231
(64)	354	387	420, 469	35	63	---	---
(65)	361	439	516	38	52	---	---

[a] $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_i – temperatura topnienia.



Rysunek 42. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla pochodnej **65**.

Następna grupa pochodnych, które przebadano pod kątem ich właściwości termicznych to układy zawierające motyw difenyloamino-fluorenylowy (**66-68**) lub 6,9'-bikarbazylowy (**69-71**), połączone przy pomocy mostka acetylenowego z podstawnikami aryłowymi o charakterze donorowym (fluoren-2-yl, p-metoksyfenyl) lub podstawnikiem arylowym o właściwościach akceptorowych (*p*-(trifluorometylo)fenyl).

Na podstawie analizy termograwimetrycznej związków **66-71** (tabela 8) stwierdzono, iż wszystkie układy wykazują 5% ubytek masy powyżej 300 °C, przy czym pochodne zawierające w strukturze 6,9'-bikarbazol (**69-71**), charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną od swych odpowiedników zawierających motyw difenyloamino-fluorenylowy (**66-68**). Analizując wpływ budowy chemicznej w obrębie dwóch podgrup (związki **66-68** oraz **69-71**) stwierdzono, iż wszystkie pochodne z motywem 6,9'-bikarbazylowym wykazują podobieństwo gdy chodzi o temperatury maksymalnej szybkości rozkładu (T_{\max}) wynoszącej w przybliżeniu 490 °C. Dodatkowo, niniejsze układy charakteryzują się podobną wartością procentowej pozostałości w temperaturze 800 °C (CR ~40%). Natomiast w podgrupie związków zawierających w strukturze motyw difenyloamino-fluorenylowy zaobserwowano zróżnicowane tendencje. W tym przypadku pochodna **66** (posiadająca dwie jednostki fluorenu) charakteryzuje się wyższą temperaturą maksymalnej szybkości rozkładu (T_{\max} = 460 i 697 °C) oraz wyższą, procentową pozostałością w 800 °C (CR = 35%) aniżeli układy zawierające fenyl podstawiony w pozycji *para* grupą metoksy (**67**) lub grupą trifluorometylową (**68**).

Analiza DSC wykonana dla opisywanej grupy związków wykazała, iż pochodne z motywem difenyloamino-fluorenylowym (**66-68**), przejawiają tendencję do tworzenia formy krystalicznej. Mianowicie, podczas ogrzewania w pierwszym biegu układy wykazywały endotermiczny pik odpowiadający ich temperaturze topnienia a w trakcie chłodzenia uzyskane izotropowe ciecze nie ulegały krystalizacji. W wyniku ponownego ogrzewania analizowanych pochodnych obserwowano T_g w temperaturze 75 °C (dla **66**) oraz 52 °C (dla **67** i **68**) a następnie egzotermiczny pik odpowiadający za proces zimnej krystalizacji. W przypadku drugiej podgrupy związków (tj. **69-71**) zaobserwowano, iż jedynie pochodna **69** (6,9'-bikarbazol z fluorenem) ulega procesowi topnienia (T_t = 148 °C). W trakcie schładzania próbka nie krystalizuje, natomiast podczas drugiego cyklu ogrzewania wykazuje temperaturę przejścia szklistego w 16 °C a w dalszym procesie ogrzewania ulega zimnej krystalizacji w temperaturze 75 °C. Dwa pozostałe układy (**70** i **71**), zawierające w strukturze grupę metoksy lub trifluorometylową, zarówno w pierwszym jak i drugim biegu

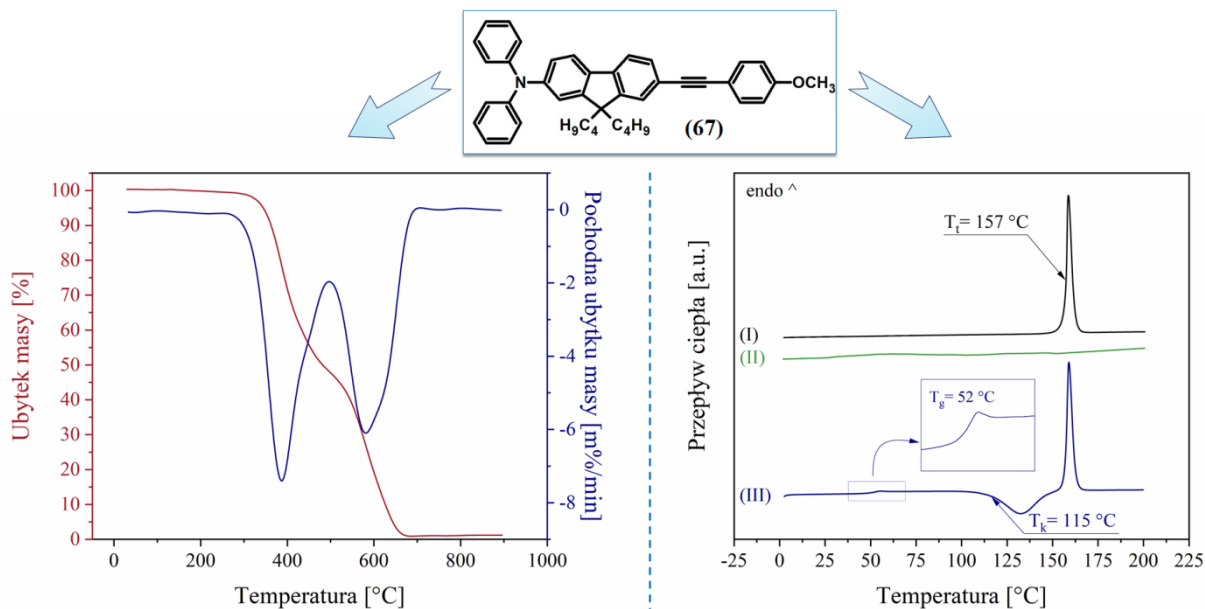
ogrzewania posiadają wyłącznie temperaturę witrifikacji wynoszącą odpowiednio 47 °C (dla **70**) lub 35 °C (związek **71**).

Wyniki analizy termograwimetrycznej (TG oraz DTG) oraz termogram DSC dla związku **67**, reprezentującego grupę czwartą materiałów docelowych, przedstawiono na rysunku 43.

Tabela 8. Właściwości termiczne układów donorowych oraz donorowo-akceptorowych zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy (**66-71**).

Numer związku	TGA				DSC		
	T _{5%} [°C] [a]	T _{10%} [°C] [a]	T _{max} [°C] [b]	CR [%] [c]	T _g [°C] [d]	T _k [°C] [e]	T _i [°C] [f]
(66)	341	400	460, 697	35	75	148	211
(67)	345	363	387, 582	1	52	115	157
(68)	329	346	377, 579	2	52	112	164
(69)	384	437	491	39	16	75	148
(70)	397	426	488	40	47	---	---
(71)	388	399	495	41	35	---	---

[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_i – temperatura topnienia.



Rysunek 43. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla otrzymanego związku **67**.

Symetryczne pochodne antracenu (**72-74**) to piąta grupa związków docelowych, których właściwości termiczne były badane (tabela 9). Analizowane materiały molekularne odznaczają się bardzo wysoką wartością temperatury, w której następuje ubytek masy na

poziomie 5% ($T_{5\%}$ powyżej 400 °C). Związek **74** (pochodna z dwoma motywami 6,9'-bikarbazyłowymi) stanowi w niniejszej pracy układ o najwyższej stabilności termicznej spośród wszystkich zsyntezowanych materiałów docelowych. Otóż wartość $T_{5\%}$ wynosi aż 478 °C. Na podstawie obserwacji dotyczących zależności pomiędzy stabilnością termiczną a obecnością w strukturze 6,9'-bikarbazolu, zauważono, iż motyw ten podwyższa próg omawianej odporności termicznej w większości rozpatrywanych przypadków (za wyjątkiem szóstej grupy docelowej; **75-77**). Na podstawie uzyskanych krzywych termogravimetrycznych, zaobserwowano dodatkowo, iż symetryczne pochodne antracenu (**72-74**), ulegają jedynie częściowej dekompozycji w temperaturze 800 °C i charakteryzuje je pozostałość na bardzo wysokim poziomie, wynoszącym nawet 70% (dla **74**).

Analiza badanych układów metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej pokazała, że pochodne **72** i **73** wykazują endotermiczne piki w temperaturach – odpowiednio 301 oraz 286 °C odpowiadające ich temperaturom topnienia. Podczas ochładzania analizowane próbki nie ulegały procesowi krystalizacji. Ogrzewane w drugim biegu (10 °C/min) posiadały temperaturę przejścia szklistego, przy czym układ z motywem karbazylo-fluorenylowym (**72**) ulegał przemianie drugiego rzędu (T_g) w temperaturze 185 °C i będąc dalej ogrzewanym pozostawał jako materiał amorficzny. Natomiast pochodna **73** wykazywała temperaturę witrifikacji w 124 °C a w trakcie dalszego ogrzewania tworzyła formę uporządkowaną na wskutek zachodzącej zimnej krystalizacji (182 °C). Spośród trzech otrzymanych symetrycznych pochodnych antracenu, jedynie związek **74** stanowił stabilne w szerokim zakresie temperatur szkło molekularne, wykazując podczas obu cykli ogrzewania wyłącznie temperaturę przejścia szklistego w 133 °C.

Tabela 9. Właściwości termiczne symetrycznych pochodnych antracenu dipodstawionych rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol (**72-74**).

Numer związku	TGA				DSC		
	$T_{5\%}$ [°C] ^[a]	$T_{10\%}$ [°C] ^[a]	T_{max} [°C] ^[b]	CR [%] ^[c]	T_g [°C] ^[d]	T_k [°C] ^[e]	T_t [°C] ^[f]
(72)	434	460	472, 542	58	185	---	301
(73)	402	433	466	48	124	182	286
(74)	478	512	517	70	133	---	---

[a] $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_t – temperatura topnienia.

Analiza właściwości termicznych związków zawierających w strukturze grupę N,N-ditolilo-N-(antacen-9-ylo)aminową (związki **75-77**), pokazuje bardzo zróżnicowane zachowanie się tych pochodnych w trakcie ogrzewania (tabela 10). W odniesieniu do stabilności termicznej, układ z motywem karbazylo-fluorenylowym (**75**) odznacza się najwyższą temperaturą w której następuje 5% ubytku masy ($T_{5\%} = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$). Jednocześnie związek ten posiada najniższą wartość parametru maksymalnej szybkości rozkładu ($T_{\max} = 454\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz $525\text{ }^{\circ}\text{C}$) spośród rozpatrywanych pochodnych oraz wykazuje on największą procentową pozostałość w $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CR} = 29\%$).

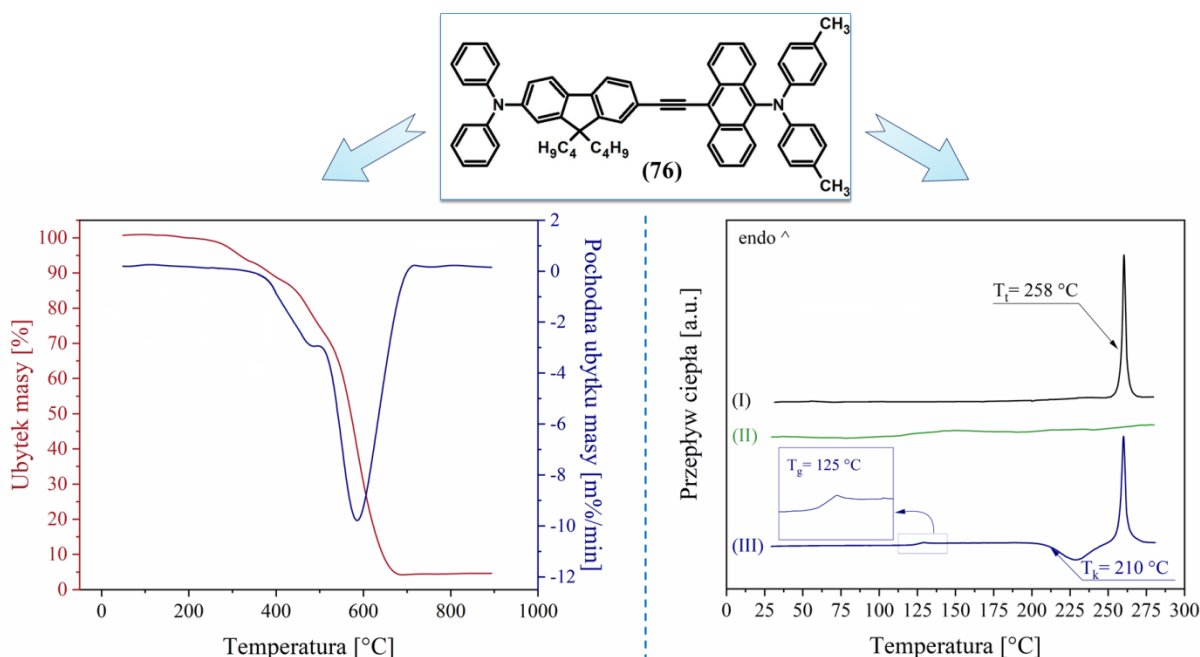
Na podstawie wyników DSC, stwierdzono że tylko układ posiadający w strukturze motyw difenyloamino-fluorenylowy (**76**) wykazuje zwiększoną tendencję do tworzenia formy krystalicznej. Analizowany związek w pierwszym biegu ogrzewania ulega topnieniu w temperaturze $258\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podczas chłodzenia próbka nie krystalizuje. Natomiast w wyniku ponownego ogrzewania **76** wykazuje temperaturę witrifikacji w $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ a następnie ulega zimnej krystalizacji w $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ przechodząc ponownie w postać krystaliczną. Pozostałe dwie pochodne (**75** oraz **77**) wykazują zarówno w pierwszym jak i drugim cyklu ogrzewania wyłącznie temperaturę zeszklenia w $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**75**) oraz $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**77**).

Na rysunku 44 przedstawiono właściwości termiczne (w tym krzywą TGA oraz termogram DSC) dla jednego z otrzymanych materiałów molekularnych stanowiących szóstą grupę związków docelowych (pochodna **76**).

Tabela 10. Właściwości termiczne N,N-ditolilo-N-(antacen-9-ylo)aminowych pochodnych (**75-77**).

Numer związku	TGA				DSC		
	$T_{5\%}\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[a]	$T_{10\%}\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[a]	$T_{\max}\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[b]	$\text{CR}\text{ }[\%]$ ^[c]	$T_g\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[d]	$T_k\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[e]	$T_t\text{ }[^{\circ}\text{C}]$ ^[f]
(75)	380	420	454, 525	29	73	---	---
(76)	287	386	483, 585	4	125	210	258
(77)	202	239	693	0	66	---	---

[a] $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_t – temperatura topnienia.



Rysunek 44. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla związku docelowego **76**.

Gdy chodzi o właściwości termiczne materiałów molekularnych zawierających w strukturze motyw N,N-di(*p-tert*-butylofenylo)-N-(perylen-3-ylo)aminowy (związki **78-80**) to są one względem siebie podobne (tabela 11). Przede wszystkim układy te odznaczają się zbliżoną wartością temperatury 5% ubytku masy ($T_{5\%}$), która wynosi w przybliżeniu 380 °C. Ponadto, wspomniane układy charakteryzują się wysoką, ponad 40% pozostałością w temperaturze 800 °C (CR). Z kolei gdy mowa o temperaturze maksymalnej szybkości rozkładu (odczytanej z krzywych różniczkowych DTG), to związki **78-80** wykazują dwustopniowy proces degradacji, przy czym obliczone udziały procentowe pól powierzchni pod pikami sugerują, iż w pierwszej kolejności grupą ulegającą rozkładowi jest motyw karbazylo-fluorenylowy (dla **78**), difenyloamino-fluorenylowy (dla **79**) lub 6,9'-bikarbazylowy (w przypadku pochodnej **80**).

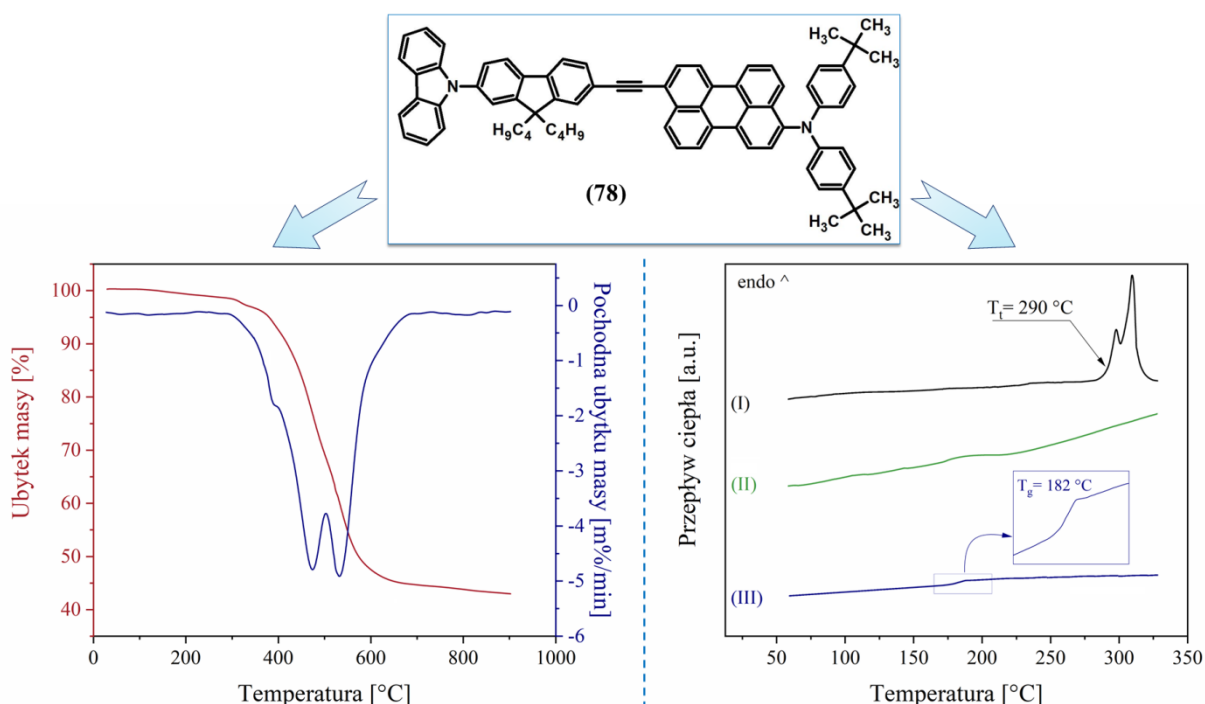
Analiza badanych układów metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), wykazała, że pochodne **79** oraz **80** to materiały amorficzne posiadające wysoką temperaturę witrifikacji (dla **79** $T_g = 137$ °C; dla **80** $T_g = 190$ °C), stanowiące w temperaturze pokojowej stabilne szkła molekularne. W pierwszym biegu ogrzewania, endotermiczny pik w 290 °C (T_l) zaobserwowano jedynie dla pochodnej **78** (z motywem karbazylo-fluorenylowym), co wskazuje, iż po syntezie produkt wydzielono w postaci krystalicznej. Podczas chłodzenia badana próbka nie krystalizowała, wykazując w drugim cyklu grzania wyłącznie temperaturę przejścia szklistego w 182 °C.

Stabilność termiczną (zbadaną za pomocą TGA) oraz przemiany fazowe (określone w oparciu o metodę DSC) dla związku **78** przedstawiono na rysunku 45.

Tabela 11. Właściwości termiczne pochodnych zawierających w strukturze motyw N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(perylen-3-ylo)aminowy (**78-80**).

Numer związku	TGA				DSC		
	T _{5%} [°C] [a]	T _{10%} [°C] [a]	T _{max} [°C] [b]	CR [%] [c]	T _g [°C] [d]	T _k [°C] [e]	T _i [°C] [f]
(78)	380	419	472, 531	44	182	---	290
(79)	376	381	515, 562	41	137	---	---
(80)	389	447	562, 637	49	190	---	---

[a] T_{5%}, T_{10%} – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_i – temperatura topnienia.



Rysunek 45. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla pochodnej **78**.

Ostatnią grupę docelowych materiałów poddanych w niniejszej pracy badaniom termicznym tworzą pochodne perylenodiimidu (**81-86**). Stabilność termiczna układów zawierających w strukturze motyw PDI jest bardzo wysoka (tabela 12). Poza związkiem **81** (z jednostką fluorenylową) oraz **86** (z jednostką karbazylową), pozostałe materiały (**82-85**) wykazują 5% ubytku masy powyżej 400 °C, przy czym najbardziej stabilna pod tym względem jest pochodna z dwoma motywami fluorenyłowymi (**85**, T_{5%} = 430 °C). Ponadto,

wszystkie opisywane związki zawierające motyw PDI charakteryzowały się jednoetapowym rozkładem termicznym, z maksymalną szybkością degradacji (T_{\max}) przypadającą z reguły w temperaturze około 480-500 °C (za wyjątkiem **85** dla której $T_{\max} = 472$ °C).

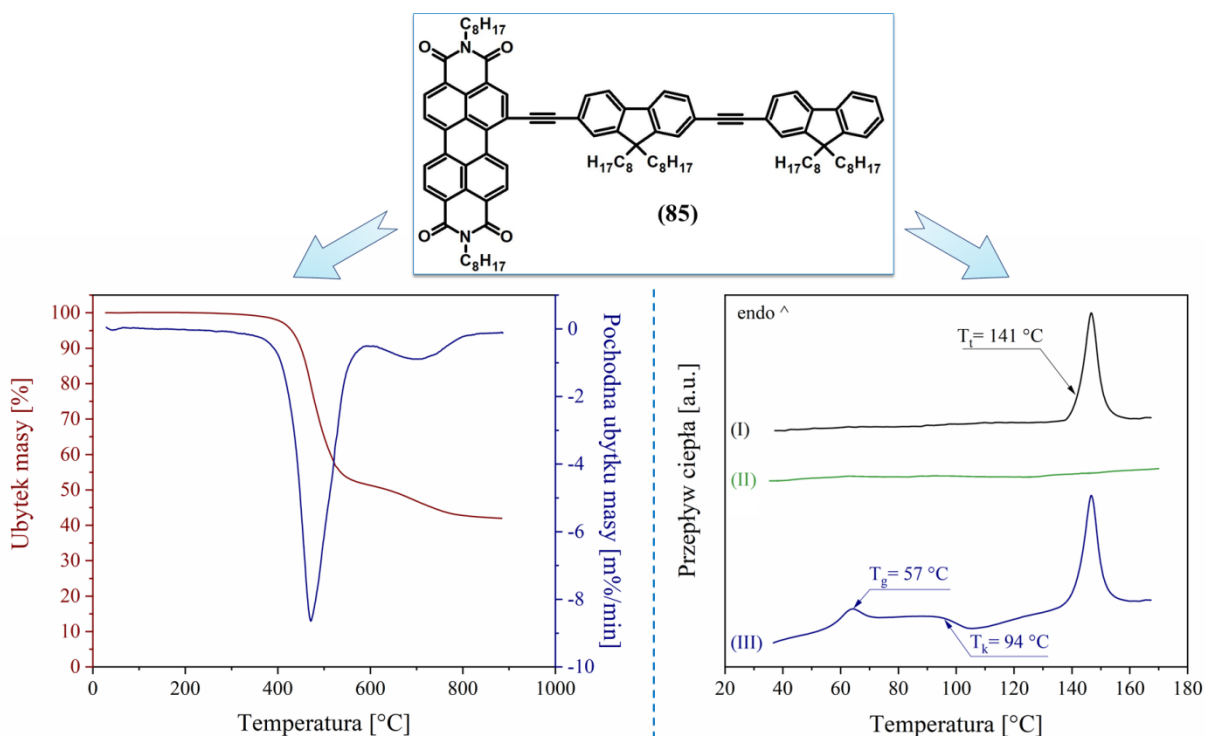
Analiza DSC wykonana dla opisywanej grupy związków wykazała zróżnicowane zachowanie się tych materiałów w trakcie ogrzewania. Dwa pierwsze układy (**81** oraz **82**) stanowią stabilne szkła molekularne w szerokim zakresie temperatur ze stosunkowo wysoką wartością T_g wynoszącą w przybliżeniu 135 °C. Pochodna **83** (zawierająca motyw difenylamino-fluorenylowy) oraz **85** (zawierająca dwie jednostki fluorenylowe) to układy o dużej skłonności do krystalizacji. Podczas pierwszego ogrzewania, wykazują endotermiczny pik odpowiadający ich temperaturze topnienia a w trakcie chłodzenia nie krystalizują. Jednakże podczas ogrzewania w drugim cyklu, poza temperaturą zeszklenia obserwowano proces zimnej krystalizacji co ostatecznie prowadziło do postaci o wysokim stopniu uporządkowania. Związek **84** (zawierający motyw antracenyłowy) stanowi formę amorficzną, z temperaturą witrifikacji wynoszącą 98 °C. Z kolei pochodna **86** (zawierająca w strukturze motyw karbazyłowy) wykazuje w pierwszym cyklu ogrzewania temperaturę topnienia w 218 °C, natomiast podczas chłodzenia jak i ponownego ogrzewania nie krystalizuje, wykazując jedynie temperaturę przejścia szklistego w 122 °C.

Na rysunku 46 przedstawiono wyniki analizy TGA oraz DSC wykonane dla reprezentującej grupę perylenodiimidów pochodnej **85**.

Tabela 12. Właściwości termiczne pochodnych perylenodiimidu (**81-86**).

Numer związku	TGA				DSC		
	$T_{5\%}$ [°C] ^[a]	$T_{10\%}$ [°C] ^[a]	T_{\max} [°C] ^[b]	CR [%] ^[c]	T_g [°C] ^[d]	T_k [°C] ^[e]	T_i [°C] ^[f]
(81)	369	419	486	33	135	---	---
(82)	419	440	493	10	133	---	---
(83)	434	456	482	44	95	128	166
(84)	425	443	499	21	98	---	---
(85)	430	450	472	43	57	94	141
(86)	355	378	501	20	122	---	218

[a] $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – temperatura odpowiednio 5 i 10% ubytku masy; [b] temperatura maksymalnej szybkości rozkładu; [c] procentowa pozostałość po podgrzaniu do temperatury 800 °C w atmosferze azotu (ang. *char residue*); [d] T_g – temperatura zeszklenia; [e] T_k – temperatura krystalizacji; [f] T_i – temperatura topnienia.



Rysunek 46. Krzywa termograwimetryczna i różniczkowa (DTG) oraz termogram DSC dla związku **85**.

3.5. Właściwości optyczne wybranych półproduktów i wszystkich związków docelowych

3.5.1. Wstęp

Właściwości optyczne (absorpcyjne oraz emisyjne) związków organicznych badanych w kierunku materiałów o potencjalnym zastosowaniu w obszarze optoelektroniki stanowią niezwykle istotną kwestię.

W przypadku materiałów organicznych badanych pod kątem potencjalnych emiterów w diodach OLED, wykazywanie właściwości luminescencyjnych stanowi warunek konieczny, bezspornie przesądzający o dalszej użyteczności rozpatrywanej pochodnej w obszarze technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych. W kwestii nowo testowanych luminoforów istotna jest czystość emitowanej barwy. Wysoce pożądane są materiały emitujące światło w zakresie określonej barwy prostej lub światło białe, z pomocą którego możliwe jest uzyskanie (poprzez rozproszenie na pryzmacie) dowolnego koloru z zakresu barw podstawowych (szerzej zagadnienie to opisano w podrozdziale 2.1.1.3 części literaturowej). Nie mniej istotne są właściwości absorpcyjne związków testowanych na potrzeby fotowoltaiki. Materiały organiczne predestynowane jako aktywne komponenty ogniw słonecznych powinny przede wszystkim charakteryzować się szerokim oraz

intensywnym pasmem absorpcji promieniowania w zakresie światła widzialnego a także bliskiego ultrafioletu (UV-Vis).

Ponad wszelką wątpliwość, właściwości optyczne związków organicznych oraz możliwość ich modyfikacji w szerokim zakresie za sprawą zasad inżynierii molekularnej, to aspekt kluczowy w obszarze badań aplikacyjnych. W dalszej części omówiono właściwości optyczne (absorpcyjne oraz emisyjne w roztworze dichlorometanu) wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych.

3.5.2. Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne wybranych półproduktów

Dla wybranych półproduktów, przebadanych pod kątem właściwości termicznych (podrozdział 3.4.2), zarejestrowano widma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego i bliskiego nadfioletu (UV-Vis) oraz widma emisyjne (PL) wykonane w roztworze CH_2Cl_2 o znanym stężeniu molowym ($c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). W tabeli 13 zestawiono położenia maksimów pasm absorpcyjnych (λ_{max}) i emisyjnych (λ_{em}) omawianych związków, a także wartości molowych współczynników absorpcji (ϵ) oraz długości fal wzbudzających dla których obserwowano największą intensywność emisji (λ_{wzb}). Wzory półproduktów wraz z przypisaną numeracją znajdują się w dołączonym do niniejszej pracy dodatku zatytułowanym „otrzymane półprodukty”.

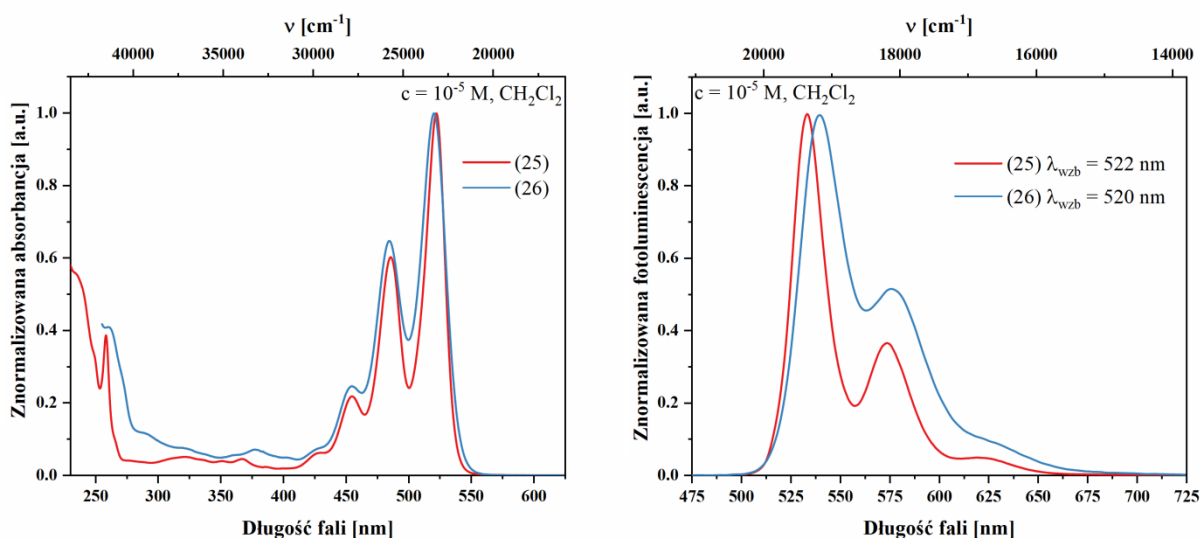
Tabela 13. Właściwości optyczne wybranych półproduktów.

Numer związku	Absorpcja λ_{max} [nm] ^[a]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm] ^[a]
(25)	258, 454, 489, 522	35549, 19809, 55316, 91899	522	533, 571
(26)	455, 484, 520	13334, 35037, 54137	520	540, 578
(29)	258, 293, 370, 388, 455	96849, 18999, 5466, 5114, 3867	258	575
(30)	248, 263, 289, 428, 477	41892, 39004, 28661, 18784, 30160	477	584
(31)	255, 295, 356, 376, 436	96029, 19494, 4682, 4086, 3450	255	545
(32)	247, 255, 294, 414, 439, 465	41114, 40758, 24219, 18017, 23388, 26520	465	566
(40)	254, 293, 335	49138, 70686, 72973	293	398
(41)	290, 310, 371	28311, 22275, 50361	371	430
(43)	242, 268, 285, 293, 343	88298, 46271, 49180, 53395, 8320	285	403

Numer związku	Absorpcja λ_{\max} [nm] ^[a]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm] ^[a]
(44)	267, 318, 325, 340, 392, 411, 436	87881, 23207, 27809, 55308, 22358, 35709, 34366	267	457, 476
(45)	325, 338, 354, 374	50312, 55791, 67275, 67273	354	384, 407
[a] Pomiary przeprowadzono dla odgazowanych roztworów CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon = 8.93$) o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L.				

Pierwsze opisane w tabeli 13 półprodukty dla których określono właściwości absorpcyjne oraz emisyjne w roztworze, stanowią pochodne PDI (**25** i **26**). Widma elektronowe oraz emisyjne dla tych układów przedstawiono na rysunku 47. Budowa chemiczna **25** (PDI) oraz **26** (PDI-Br) oparta na bogatym w elektrony rdzeniu perylenowym i dwóch symetrycznie dołączonych grupach imidowych o silnych właściwościach akceptorowych (układ typu: akceptor-donor-akceptor), wpływa znacząco na postać widma elektronowego. Obserwuje się przesunięcie pasma absorpcji (w porównaniu do perylenu: ~440 nm) w obszar długofalowy spektrum (~525 nm) [193]. Związki **25** i **26** posiadają intensywne pasmo absorpcyjne w zakresie od 425 do 540 nm mające charakterystyczną strukturę subtelną (wibroniczną) o maksimach (λ_{\max}) wynoszących 454, 489 i 522 nm (**25**) lub 455, 484 i 520 nm (w przypadku **26**). Dla obydwu pochodnych maksimum absorpcji w zakresie niskich energii pojawia się przy ~520 nm.

Badane pod kątem właściwości luminescencyjnych półprodukty **25** i **26** emitują w roztworze chlorku metylenu światło barwy zielono-żółtej o zbliżonych maksimach pasm emisji (λ_{\max}) w zakresie 533 – 578 nm. Widma fluorescencji opisywanych układów wykazują małe przesunięcie Stokesa ($\Delta\lambda = 11$ nm dla **25** oraz 20 nm dla **26**) i posiadają charakterystyczną strukturę będącą niemal lustrzanym odbiciem widma elektronowego [185,193]. Modyfikacja struktury PDI (**25**) wskutek podstawienia jednego z atomów wodoru (pozycja 1) atomem bromu (**26**) nie wywiera wyraźnego efektu na kształt pasm absorpcji/emisji natomiast powoduje niewielkie batochromowe przesunięcie λ_{em} (o 7 nm).

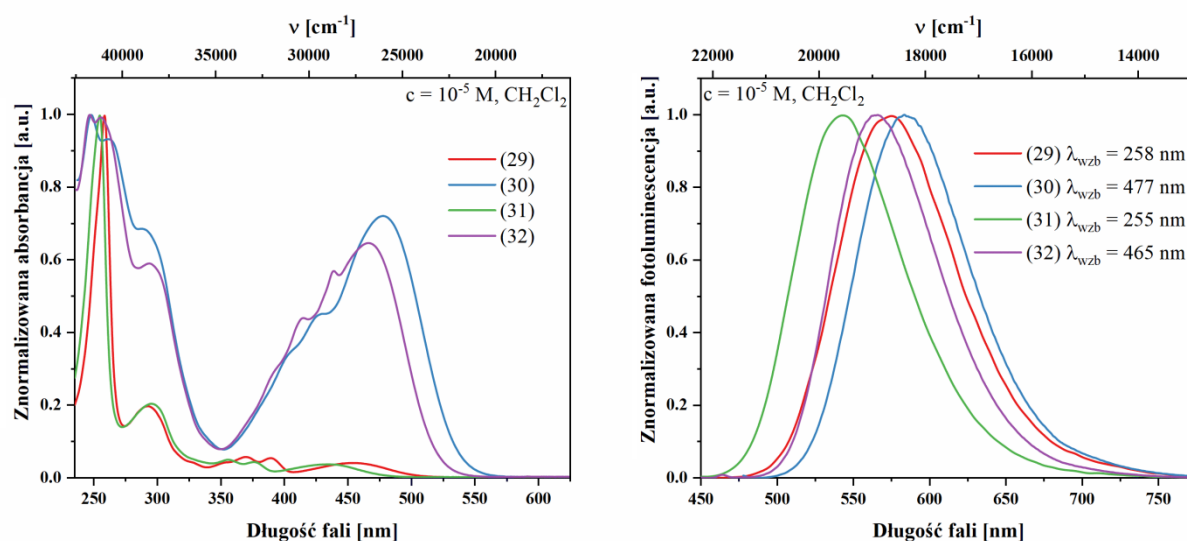


Rysunek 47. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz emisyjne (PL) dla perylenodiimidu **(25)** oraz jego bromowanej pochodnej **(26)**.

Następna grupa półproduktów dla których określono właściwości optyczne w roztworze CH_2Cl_2 to trzeciorzędowe aminy aromatyczne zawierające motyw antracenu (**31**) lub perylenu (**32**) a także odpowiadające im pochodne bromowane (**29** i **30**). Znormalizowane widma absorpcyjne oraz emisyjne dla omawianych związków zaprezentowano na rysunku 48. W przypadku układów posiadających w strukturze motyw antracenu (**29** oraz **31**), widma elektronowe zdominowane są przez wąskie, wysokoenergetyczne pasmo absorpcyjne którego λ_{max} wynosi ~ 255 nm. Z kolei w widmach absorpcyjnych aryloamin z motywem perylenu (**30** i **32**), widoczne są dwa intensywne pasma absorpcji. Pierwsze, zlokalizowane w obszarze wysokich energii z trzema maksimami (λ_{max}) wynoszącymi 248, 263 i 289 nm (**30**) lub 247, 255 i 294 nm (dla **32**), oraz drugie niskoenergetyczne, szerokie pasmo ze słabo wykształconą strukturą wibroniczną pochodzące od obecnego w strukturze motywu perylenu, występujące w zakresie od 350 do 525 nm. Maksima obu wspomnianych pasm charakteryzują się dużymi wartościami molowego współczynnika absorpcji ($\epsilon > 18000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) wskazując, że niniejsze układy silnie pochłaniają światło w tych obszarach.

Widma fluorescencyjne zarejestrowane dla związków **29-32** przedstawiają, iż badane aryloaminy posiadają pasma emisyjne pokrywające znaczny obszar spektrum z zakresu światła widzialnego. W konsekwencji emitują światło barwy złożonej (od zielonej aż po czerwoną), przy czym maksimum pasma emisji (λ_{em}) dla pochodnej zawierającej motyw antracen-9-ylowy (**31**) odpowiada barwie zielonej, natomiast dla pozostałych maksimum λ_{em} zawiera się w obszarze długości fal odpowiadających barwie żółtej. Co istotne, związki z motywem antracen-9-ylowym (**29**, **31**) wykazują hipsochromowe przesunięcie maksimum

pasma emisji względem układów zawierających perylen (odpowiednio **30** i **32**). Omawiane przesunięcie λ_{em} dla półproduktów **29** vs **30** (pochodne sfunkcjonalizowane bromem) wynosi 9 nm, natomiast dla **31** vs **32** wzrasta do 21 nm. Ponadto, zarówno dla aryloamin z antracenenem jak i perylenem, ich bromowane analogi (tj. **29** oraz **30**) charakteryzują się przesunięciem maksimum pasma emisji w kierunku fal dłuższych względem swych odpowiedników nie zawierających atomu bromu (tj. **31** oraz **32**), które wynosi 30 nm dla pochodnych z antracenenem (**29** vs **31**) lub 18 nm dla związków zawierających w strukturze perylen (**30** vs **32**).

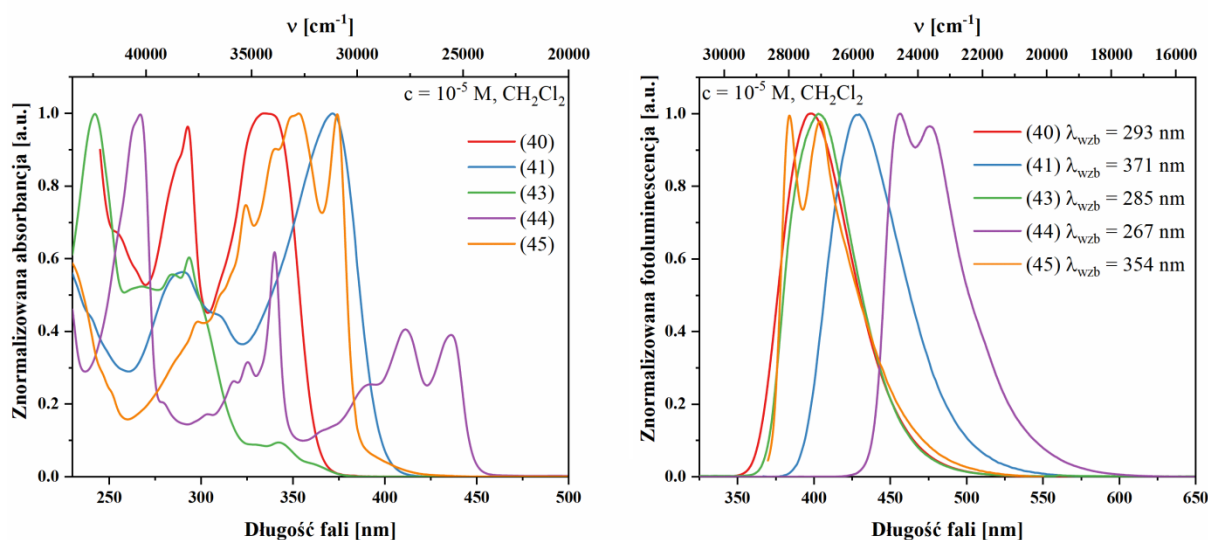


Rysunek 48. Znormalizowane widma absorpcyjne (UV-Vis) oraz emisyjne (PL) dla trzeciorzędowych amin aromatycznych zawierających motyw antracenu (**31**) lub perylen (**32**) oraz ich bromowanych analogów (**29**, **30**).

Ostatnią grupę półproduktów, dla których w tabeli 13 zestawiono właściwości optyczne (absorpcyjne i emisyjne w chloroformie), stanowią wybrane pochodne trimetylosililoetynowe (tj. **40**, **41**, **43**, **44** oraz **45**). Widma absorpcji oraz emisji omawianych związków zaprezentowano na rysunku 49. Mimo, iż budowa chemiczna analizowanych układów opiera się na strukturze 2-(trimetylosililoetynylo)-9,9-dioctylofluorenu (za wyjątkiem półproduktu **43**), to jednak za sprawą obecności dodatkowych motywów aromatycznych w pozycji 7 fluorenu (m. in.: N-karbazylowego, N,N-difenyloaminowego), postać widm elektronowych tych związków jest wyraźnie zróżnicowana. Otóż sililowane pochodne fluorenu **40** i **41**, charakteryzują się intensywną absorpcją światła w obszarze krótkofalowym widma, przy czym związek z motywem N,N-difenyloaminowym (**41**) posiada poszerzoną strukturę pasma o najwyższej

intensywności absorpcji w kierunku fal o niższej energii z maksimum (λ_{\max}) przy 371 nm. Z kolei etynyłowa pochodna 6,9'-bikarbazolu zabezpieczona grupą TMS (**43**), wykazuje absorpcję promieniowania w zakresie od 235 do 320 nm, przy czym najintensywniejsze pasmo występuje w obszarze wysokoenergetycznym z λ_{\max} wynoszącym 242 nm. Ostatnie dwie pochodne (**44** i **45**) to układy zawierające w strukturze dodatkowe motywy: antracen-9-ylowy lub 9,9-dioctylofluoren-2-ylowy, dołączone poprzez spejser acetylenowy do fluorenu podstawionego grupą trimetylosililoetynyłową. Związek **44** posiada trzy pasma absorpcyjne, pokrywające obszar widma elektronowego w zakresie od 240 do 440 nm. Najdalej wysunięte ku długofalowemu obszarowi widma (także względem pozostałych badanych układów siliowanych), wibroniczne pasmo z trzema maksimami ($\lambda_{\max} = 392, 411$ i 436 nm) pochodzi od obecnego w strukturze **44** motywu antracenu. Widmo związku **45** (z dwoma jednostkami fluorenyłowymi w strukturze) charakteryzuje się natomiast intensywnym, złożonym pasmem absorpcyjnym pokrywającym obszar widma elektronowego w zakresie od 260 do 380 nm z maksimami o bardzo wysokich wartościach molowego współczynnika absorpcji ($\epsilon > 50000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Gdy chodzi o właściwości emisyjne, to związki **40**, **43** oraz **45** emitują światło barwy fioletowej. Pochodne te charakteryzują się podobnym położeniem i kształtem pasm emisyjnych, z tą jedyną różnicą iż związek **45** ma dwa maksima emisyjne ($\lambda_{\text{em}} = 384$ i 407 nm), natomiast półprodukty **40** oraz **43** wykazują pojedyncze λ_{em} wynoszące ~ 400 nm. Pochodna **41** (zawierająca motyw difenyloamino-fluorenyłowy) posiada batochromowo przesunięte maksimum pasma emisji względem trzech wcześniej wymienionych układów, będąc emitorem światła barwy indygo ($\lambda_{\text{em}} = 430$ nm). Natomiast, spośród opisywanej grupy siliowanych półproduktów, związek **44** (zawierający w strukturze motyw antracenyłowy), posiada najdalej przesunięte w kierunku niższej energetycznych fal pasmo emisyjne, składające się z dwóch maksimów wynoszących 457 i 476 nm, stanowiąc emitery światła barwy niebieskiej.



Rysunek 49. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz emisyjne (PL) dla półproduktów trimetylosililoetynylowych (**40**, **41**, **43**, **44** i **45**).

3.5.3. Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne związków docelowych

Podobnie jak w przypadku wybranych półproduktów (podrozdział 3.5.2), dla wszystkich materiałów molekularnych otrzymanych w ramach niniejszej pracy wyznaczono widma absorpcyjne (UV-Vis) oraz emisyjne (PL). Pomiary wykonano w roztworze CH_2Cl_2 o znanym stężeniu molowym ($c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), w temperaturze pokojowej. W tabeli 14 zestawiono położenia maksimów pasm absorpcyjnych (λ_{max}) i emisyjnych (λ_{em}) produktów docelowych **54-86**, a także wartości molowych współczynników absorpcji (ϵ) oraz długości fal wzbudzających dla których obserwowano największą intensywność pasma emisyjnego (λ_{wzb}) podczas pomiaru widm fluorescencyjnych. Wzory związków **54-86** wraz z przypisaną numeracją, znajdują się w dołączonym do niniejszej pracy dodatku zatytułowanym „otrzymane związki docelowe”.

Tabela 14. Właściwości optyczne zsyntezowanych związków docelowych.

Numer związku		Absorpcja λ_{max} [nm] ^[a]	ϵ [L·mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm] ^[a]
I grupa związków docelowych	(54)	325, 339, 344, 364	61245, 81812, 79122, 84065	339	394
	(55)	245, 276, 304, 323	74647, 38162, 75424, 59310	304	397
	(56)	256, 293, 357, 375	49987, 44922, 88399, 76064	293	421
	(57)	295, 309, 389	35654, 40059, 83705	309	458
	(58)	266, 345, 363, 384	17544, 75560, 87785, 83690	363	421

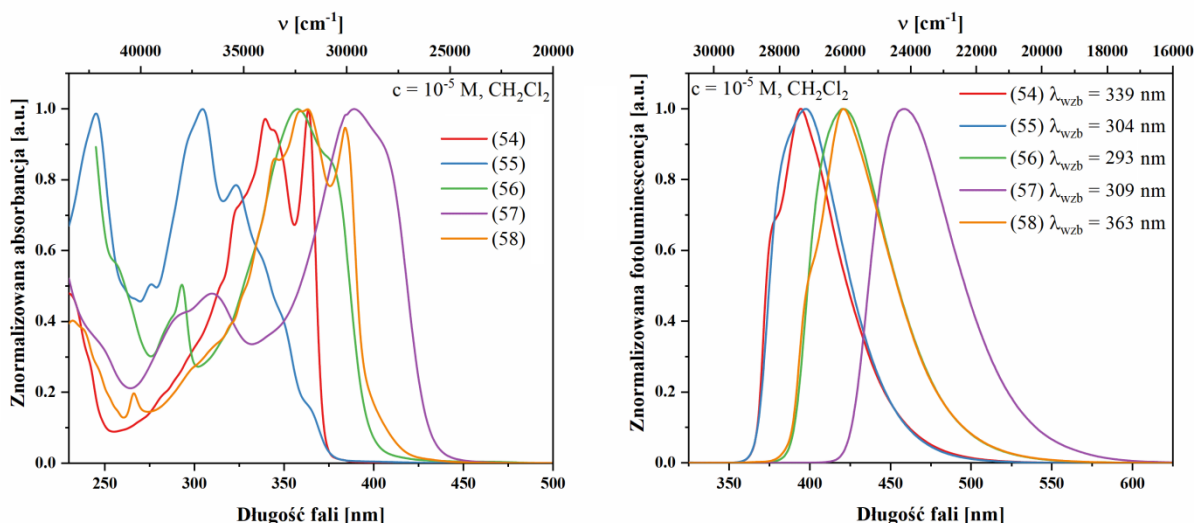
Numer związku		Absorpcja λ_{\max} [nm] ^[a]	ε [L·mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm] ^[a]
II grupa związków docelowych	(59)	340, 352, 379,	73967, 84176, 75877,	379	396, 414
	(60)	236, 257, 292, 366, 390	84941, 45106, 41491, 77859, 62167	366	418
	(61)	247, 302, 402	34903, 47253, 96029	402	476
	(62)	241, 282, 293, 319, 344, 368	84536, 42002, 45436, 37143, 39290, 25976	293	414
III grupa związków docelowych	(63)	231, 266, 293, 343, 396, 411, 436	57095, 87350, 22845, 27199, 22451, 30153, 28535	266	450, 470
	(64)	261, 312, 367, 419, 441	91748, 27889, 29430, 44286, 43417	419	551
	(65)	244, 266, 294, 310, 397, 411, 435	79210, 82771, 29270, 22113, 21489, 19121, 18430	266	465
IV grupa związków docelowych	(66)	312, 334, 380	46260, 47296, 82796	380	453
	(67)	242, 306, 376	32078, 47097, 75941	376	432
	(68)	246, 301, 381	26718, 41600, 64632	381	475
	(69)	235, 256, 293, 351, 369	74555, 33811, 34182, 83355, 72652	351	406
	(70)	240, 260, 284, 294, 311, 328	84680, 53680, 52456, 57808, 56908, 41431	311	384, 403
	(71)	240, 285, 293, 316, 340	88926, 44365, 48290, 43975, 35956	316	429
V grupa związków docelowych	(72)	276, 291, 342, 465, 491	86974, 43810, 46395, 58157, 55903	491	514, 548
	(73)	262, 277, 311, 369, 478, 502	67596, 80797, 49472, 49983, 79807, 79492	478	584
	(74)	277, 323, 466, 490	89036, 35886, 35608, 37466	466	520
VI grupa związków docelowych	(75)	230, 263, 293, 344, 418, 481	69090, 87503, 49847, 29825, 22483, 18484	293	590
	(76)	257, 296, 369, 428, 482	95143, 47845, 29248, 30091, 28496	296	626
	(77)	243, 261, 292, 419, 475	85850, 72703, 46407, 12331, 12721	261	578
VII grupa związków docelowych	(78)	262, 293, 345, 364, 505	48985, 45549, 22251, 23734, 40090	293	593
	(79)	267, 297, 374, 505	74208, 60660, 40576, 79987	297	632
	(80)	240, 265, 293, 340, 505	86139, 65577, 52016, 16259, 38013	293	588

Numer związku		Absorpcja λ_{\max} [nm] ^[a]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{wzb} [nm]	Emisja λ_{em} [nm] ^[a]
VIII grupa związków docelowych	(81)	278, 325, 378, 475, 557	16394, 20769, 11835, 15223, 21543	556	627
	(82)	287, 293, 348, 376, 500, 531, 560	60189, 65540, 78397, 63674, 45907, 48783, 55911	293	636
	(83)	299, 391, 496, 528, 573	11587, 19655, 10462, 14610, 6226	391	657
	(84)	264, 346, 412, 437, 497, 531, 562	95099, 43082, 48480, 48096, 31740, 33303, 34836	346	615
	(85)	270, 360, 378, 488, 533, 562	25835, 62092, 61918, 27269, 27773, 32210	378	616
	(86)	286, 342, 400, 491, 524, 578	70808, 58734, 17502, 69157, 61104, 38393	342	597, 632
[a] Pomiary przeprowadzono dla odgazowanych roztworów CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon = 8,93$) o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L.					

Pierwsza grupa związków docelowych których właściwości absorpcyjne i emisyjne przedstawiono w tabeli 14 oraz zaprezentowano na rysunku 50, to symetryczne dipodstawione pochodne acetyleny (**54-58**). Związek **54** (zawierający motyw fluorenylowy) charakteryzuje się intensywnym, pojedynczym pasmem absorpcji w zakresie od 235 do 370 nm. Jego odpowiednik zawierający motyw karbazylowy (**55**), absorbuje światło w podobnym obszarze spektrum (od 235 do 372 nm), jednak ekstrema najintensywniejszych pasm absorpcyjnych dla tej pochodnej występują przy wyższych energiach (pierwsze $\lambda_{\max} = 245$ nm). Acetylen **56** (z motywem karbazylo-fluorenylowym) wykazuje absorpcję w zakresie od 235 do 400 nm, przy czym dominujące pasmo absorpcyjne z najintensywniejszym maksimum (λ_{\max}) znajduje się przy 357 nm. Następna pochodna, zawierająca motyw difenyloamino-fluorenylowy (**57**), pochłania światło w najszerszym (względem badanej grupy związków) zakresie długości fal (tj. od 235 do 430 nm). Ostatni natomiast z badanej grupy związków – acetylen **58** (zawierający w strukturze grupy trimetylosililoetynowe), w odniesieniu do właściwości absorpcyjnych wykazuje podobieństwo do pochodnej **56**, aczkolwiek widmo elektronowe dla tego układu jest zdominowane w głównej mierze przez pasmo absorpcyjne z trzema maksimumami ($\lambda_{\max} = 345, 363$ i 384 nm).

Gdy chodzi o właściwości luminescencyjne omawianych układów to wykazują one interesujące relacje. Otóż, dwa pierwsze acetyleny – zawierające motyw fluorenylowy (**54**) oraz karbazylowy (**55**) – charakteryzują się niemal identycznym kształtem oraz położeniem pasma emisyjnego, będąc emiterami światła barwy fioletowej. Właściwości fluorescencyjne materiałów molekularnych **56** i **58** również są identyczne. Związki wykazują jednak

batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji (o 25 nm) w stosunku do dwóch wcześniej wspomnianych acetylenów (**54** i **55**), emitując światło koloru indygo z zakresu barw podstawowych z λ_{em} wynoszącą 421 nm. Spośród badanej grupy związków docelowych, acetylen **57** (zawierający motyw difenyloamino-fluorenylowy), posiada najdalej przesunięte maksimum pasma emisji w kierunku długofalowego obszaru widma, emitując światło niebieskie z λ_{em} wynoszącą 458 nm.

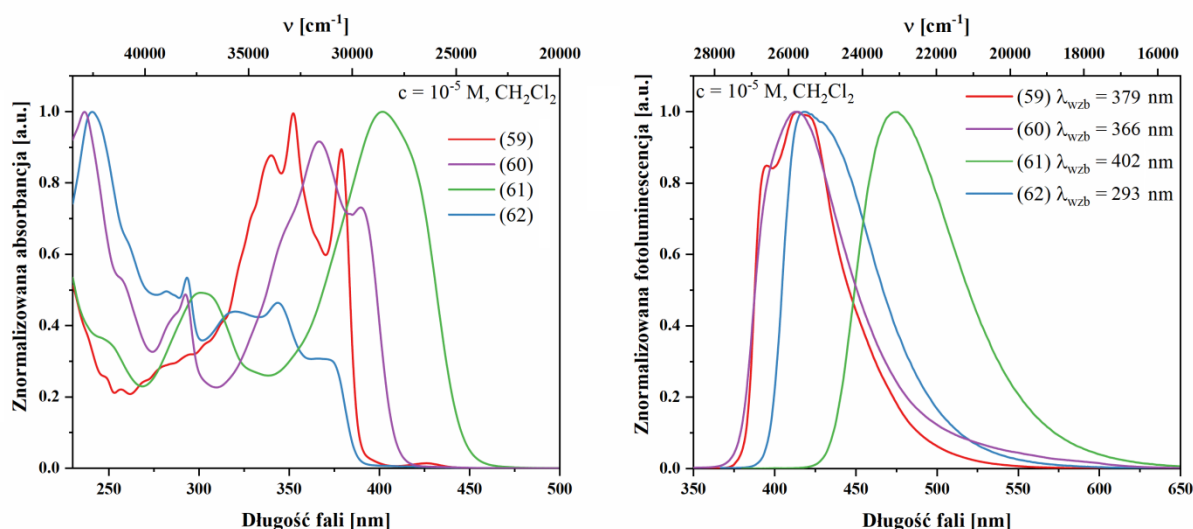


Rysunek 50. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz emisyjne (PL) symetrycznych pochodnych acetyleny zarejestrowane w roztworze CH_2Cl_2 .

Symetryczne pochodne 1,3-butadienu stanowią drugą grupę materiałów docelowych dla których określono właściwości optyczne (rysunek 51). Pierwsza z otrzymanych pochodnych 1,3-butadienu zawierająca w strukturze motyw fluorenylowy (**59**), absorbuje światło w zakresie od 235 do 380 nm i posiada jedno szerokie pasmo absorpcyjne z trzema dobrze wykształconymi maksimami ($\lambda_{max} = 340, 352$ i 379 nm). W podobnym zakresie pochłaniania światło także drugi z otrzymanych butadiynów (**60**), aczkolwiek pasmo o największej intensywności dla tej pochodnej zlokalizowane jest w obszarze wyższych energii – z maksimum absorpcji wynoszącym 236 nm. Z kolei diacetylen **61** (z motywem difenyloamino-fluorenylowym), absorbuje w najszerszym zakresie długości fal względem pozostałych związków wchodzących w skład opisywanej grupy materiałów docelowych. Dodatkowo, wspomniana pochodna charakteryzuje się najdalej przesuniętym w kierunku obszaru długofalowego widma pasmem o największej intensywności ($\lambda_{max} = 402$ nm). Ostatni z badanych butadiynów, zawierający motyw 6,9'-bikarbazylowy (**62**), absorbuje światło w zakresie od 235 do 385 nm, posiadając złożone, wysokoenergetyczne pasmo o malejącej absorpcji w kierunku długofalowym widma.

Układy diacetylenowe **59**, **60** i **62** stanowią emitery światła barwy fioletowej, posiadając pasma emisyjne o zbliżonej strukturze i położeniu na widmie fluorescencyjnym. Pochodna butadiynu **61** (z motywem difenyloamino-fluorenylowym) emituje natomiast światło niebieskie, wykazując batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisyjnego względem pozostałych trzech układów zawierających mostek 1,3-butadiyn-1,4-dyowy ($\Delta\lambda_{em}$ wynosi w przybliżeniu 60 nm).

Porównując właściwości optyczne pochodnych 1,3-butadiynu względem układów zawierających mostek acetylenowy (tj. **54** vs **59** oraz **57** vs **61**), zauważyć można liczne podobieństwa w obrębie obu badanych grup związków docelowych. Podobieństwa, o których mowa, dotyczą zwłaszcza zbliżonych zakresów absorpcji światła w widmach elektronowych jak i kształtów oraz położenia pasm emisyjnych w widmach fluorescencji. Na podstawie zaobserwowanych korelacji można wysunąć wniosek, iż łącznik 1,3-butadiyn-1,4-dyowy (choć zwiększa odległość pomiędzy łączonymi fragmentami aromatycznymi w porównaniu do spejsera acetylenowego) nie obniża efektywności π -sprężenia w obrębie łączonych domen (hetero)arylowych. Jednakże, choć oba spejsery (tj. 1,3-butadiynowy oraz acetylenowy) pozwalają na zachowanie wysokiego (porównywalnego) stopnia sprężenia pomiędzy łączonymi jednostkami aryłowymi lub heteroaryłowymi, to gdy chodzi o właściwości termiczne (podrozdział 3.4.3), układy z mostkiem 1,3-butadiyn-1,4-dyowym charakteryzują się niższą stabilnością termiczną aniżeli ich odpowiedniki zawierające łącznik acetylenowy. Ma to istotne znaczenie w kontekście potencjalnego zastosowania obu klas materiałów w obszarze organicznej elektroniki – sugeruje przewagę pierwszej grupy związków docelowych (tj. układów ze spejserem acetylenowym).

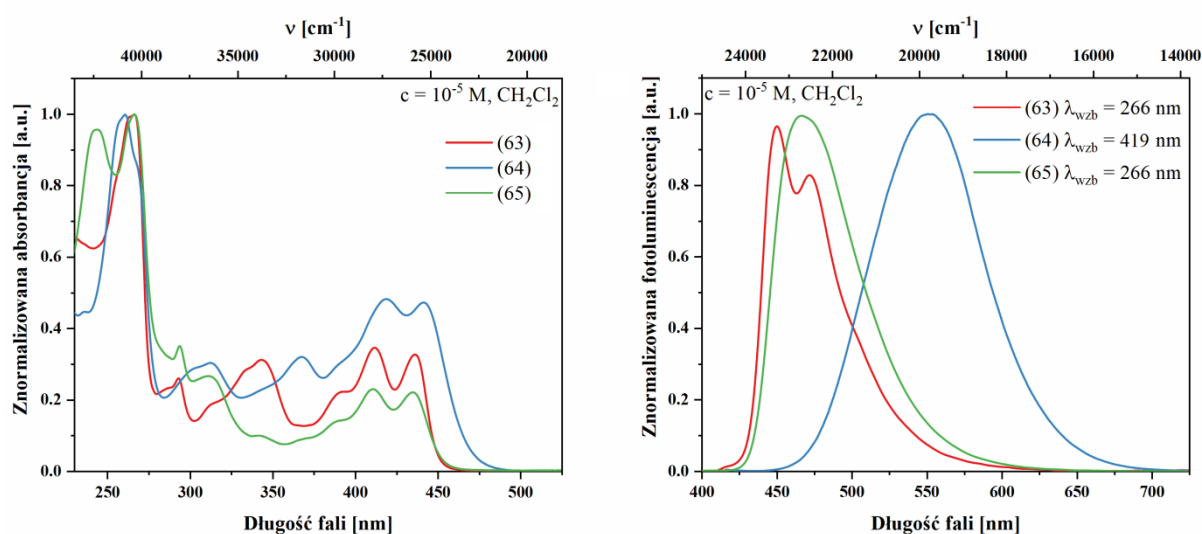


Rysunek 51. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz emisyjne (PL) symetrycznych pochodnych 1,3-butadienu wykonane w roztworze CH_2Cl_2 .

Właściwości optyczne trzeciej grupy związków docelowych (**63-65**) zaprezentowano na rysunku 52. Uzyskane niesymetryczne pochodne antracenu **63** i **65** zawierające rozbudowane strukturalnie motywy fluorenylowe i/lub karbazylowe, wykazują w roztworze chlorku metylenu absorpcję światła w podobnym zakresie długości fal (tj. od 235 do 440 nm). Z kolei pochodna **64** (zawierająca motyw difenyloamino-fluorenylowy) pochłania światło w poszerzonym (w porównaniu do **63** i **65**) zakresie spektrum obejmującym obszar od 235 do 470 nm. Ponadto, analizując nieznormalizowane widma elektronowe trzech opisywanych pochodnych, zaobserwowano efekt hiperchromowy dla układu z podstawnikiem difenyloaminowym (**64**), wzmacniający się zwłaszcza w obszarze długofalowym widma. Badane układy **63-65** posiadają złożoną strukturę pasm absorpcyjnych. W widmach obserwowane są przede wszystkim dwa wyróżniające się pasma. Pierwsze – dominujące względem innych – wysokoenergetyczne pasmo w obszarze krótkofalowym (od 235 do 270 nm) oraz drugie, niskoenergetyczne pasmo, o charakterystycznej strukturze wibronicznej z wykształconymi dwoma ($\lambda_{\text{max}} = 419$ i 441 nm, dla **64**) lub trzema ($\lambda_{\text{max}} \approx 396, 411$ i 435 nm, dla **63** i **65**) ekstremami, odpowiadające przejściom $\pi-\pi^*$ dla usztywnionego szkieletu antracenowego obecnego w strukturach badanych związków [171,172].

W odniesieniu do właściwości emisyjnych, związek **63** (z motywem karbazylo-fluorenylowym) stanowi emiter światła barwy niebieskiej, wykazując pasmo luminescencyjne o dwóch dobrze wykształconych maksimach ($\lambda_{\text{em}} = 450$ i 470 nm). Podobnie pochodna z motywem 6,9'-bikarbazylowym (**65**) posiada emisję w bardzo zbliżonym zakresie – również stanowiąc emiter światła niebieskiego – przy czym jej pasmo emisji charakteryzuje

się pojedynczym maksimum ($\lambda_{em} = 465$ nm). W przypadku związku **64**, obecność w strukturze motywu difenyloamino-fluorenylowego, powoduje znaczne batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji (o ponad 80 nm w stosunku do dwóch poprzednich układów). Choć wspomniany motyw wywiera duży wpływ na właściwości fotofizyczne badanych układów, to jednak powoduje zwykle znaczne poszerzenie pasma emisyjnego w widmach fluorescencyjnych, co z kolei sprawia, iż związki emitują światło z szerokiego zakresu barw podstawowych. W przypadku pochodnej **64**, obserwowana emisja barwy złożonej, składa się z długości fal pokrywających obszar od koloru niebieskiego aż po pomarańczowy.



Rysunek 52. Widma absorpcyjne (UV-Vis) oraz emisyjne (PL) zarejestrowane w roztworze CH_2Cl_2 dla niesymetrycznych pochodnych antracenu – trzecia grupa związków docelowych.

Następna grupa związków dla których określono właściwości optyczne (tabela 14, rysunek 53), to z punktu widzenia otrzymanych w ramach niniejszej pracy materiałów molekularnych, relatywnie niewielkie, odznaczające się stosunkowo prostą budową układy luminescencyjne, zawierające w strukturze motyw difenyloamino-fluorenylowy (**66-68**) lub 6,9'-bikarbazylowy (**69-71**).

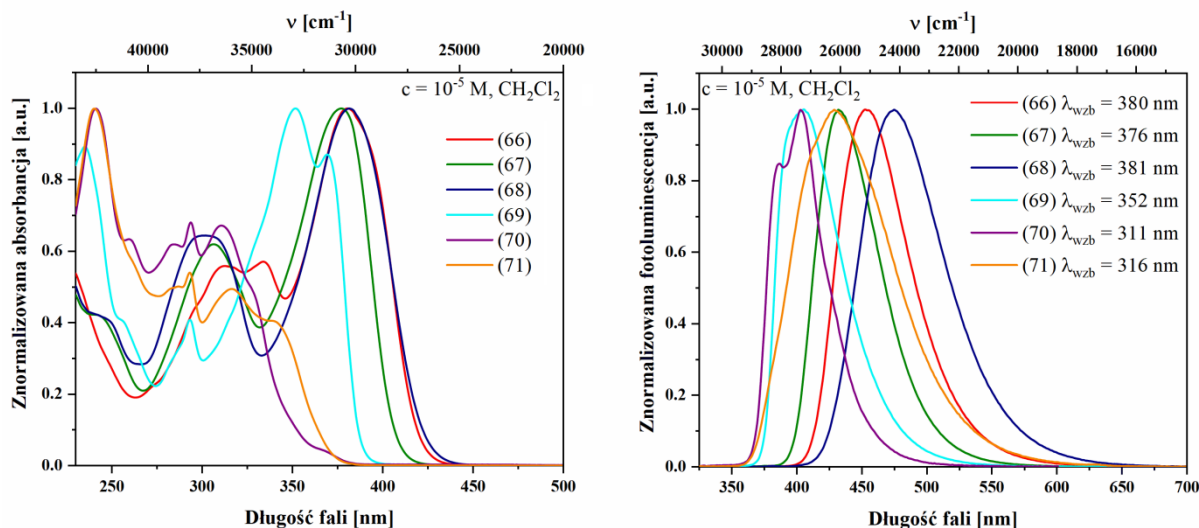
Jeśli chodzi o ich właściwości absorpcyjnych, to pierwsze trzy pochodne **66-68** (zawierające podstawnik difenyloaminowy o charakterze elektrono-donorowy), pochłaniają światło w podobnym zakresie długości fal od 235 do 420 nm, wykazując najintensywniejsze pasmo absorpcyjne w obszarze długofalowym widma z maksimum przy około 380 nm. Związek **69** (pochodna 6,9'-bikarbazolu z dodatkowo dołączonym poprzez mostek acetylenowy motywem fluorenylowym), absorbuje światło w nieco węższym zakresie,

pokrywając obszar od 235 nm do pogranicza bliskiego nadfioletu i obszaru widzialnego (tj. do 380 nm). Najintensywniejsze pasmo absorpcyjne dla tej pochodnej występuje (podobnie jak dla układów **66-68**) w obszarze niższych energii z dwoma λ_{\max} wynoszącymi 351 i 369 nm. Dwie ostatnie pochodne 6,9'-bikarbazolu zawierające w strukturze auksochrom $-\text{OCH}_3$ (**70**) lub $-\text{CF}_3$ (**71**), posiadają pasma absorpcyjne o złożonej strukturze, pokrywające obszar widma w zakresie od 235 do około 350 nm, z najintensywniejszym pasmem w obszarze wysokich energii dla którego λ_{\max} w przypadku obu związków wynosi 240 nm.

Widma luminescencyjne opisywanych pochodnych bardzo dobrze uwidaczniają zachodzące w obrębie niniejszej grupy związków relacje struktura a właściwości. Mianowicie, szerokość połówkowa oraz położenia maksimów pasm emisyjnych dla większości rozpatrywanych związków są wyraźnie zróżnicowane w zależności od budowy chemicznej opisywanych materiałów. Zaprojektowane w ramach niniejszej pracy związki wchodzące w skład czwartej grupy materiałów docelowych, pozwalają dokonać analizy porównawczej zarówno w obszarze motywów bazowych, tj. difenyloamino-fluorenylowego (**66-68**) vs 6,9'-bikarbazylowego (**69-71**), jak i na prześledzenie wpływu obecnych w niniejszych strukturach – dołączonych poprzez spejser acetylenowy – podstawników o przeciwnym charakterze elektrono-donorowym (dialkilofluoren-2-yl, p-metoksyfenyl) czy elektrono-akceptorowym (p-(trifluorometylo)fenyl).

Pochodne **69** oraz **70** (układy z 6,9'-bikarbazolem oraz motywem fluoren-2-yłowym lub podstawnikiem p-metoksyfenylowym), posiadają zbliżone maksima pasm emisji, stanowiąc emitery światła o barwie fioletowej. W stosunku do tych układów przesunięte w kierunku długofalowym (ang. *red-shift*) maksima pasm emisyjnych posiadają związki **67** oraz **71**. Materiały te, emitują światło indygo z zakresu barw podstawowych, dla których λ_{em} wynosi 432 nm (**67**) lub 429 nm (**71**). Co ciekawe, związek **71** (pochodna 6,9'-bikarbazolu z obecną w strukturze grupą CF_3), posiada bardzo szerokie pasmo emisyjne, obejmujące swym zasięgiem długości fal z zakresu od 375 (fiolet) do 560 nm (żółty). W dalszym obszarze spektrum światła widzialnego, emisję wykazuje związek **66** (zawierający dodatkowy motyw fluoren-2-yłowy), dla którego λ_{em} wynosi 453 nm. Natomiast, największym przesunięciem batochromowym maksimum pasma emisji względem pozostałych układów wchodzących w skład czwartej grupy docelowej, charakteryzuje się związek **68** (pochodna z motywem difenyloamino-fluorenylowym oraz obecną w strukturze grupą CF_3). Pochodna ta stanowi emiter światła barwy niebieskiej z $\lambda_{\text{em}} = 475$ nm dla którego pasmo fluorescencji posiada poszerzoną strukturę co jak opisano wcześniej (w przypadku trzeciej grupy związków

docelowych) jest charakterystyczne dla układów luminescencyjnych z podstawnikiem N,N-difenyloaminowym.

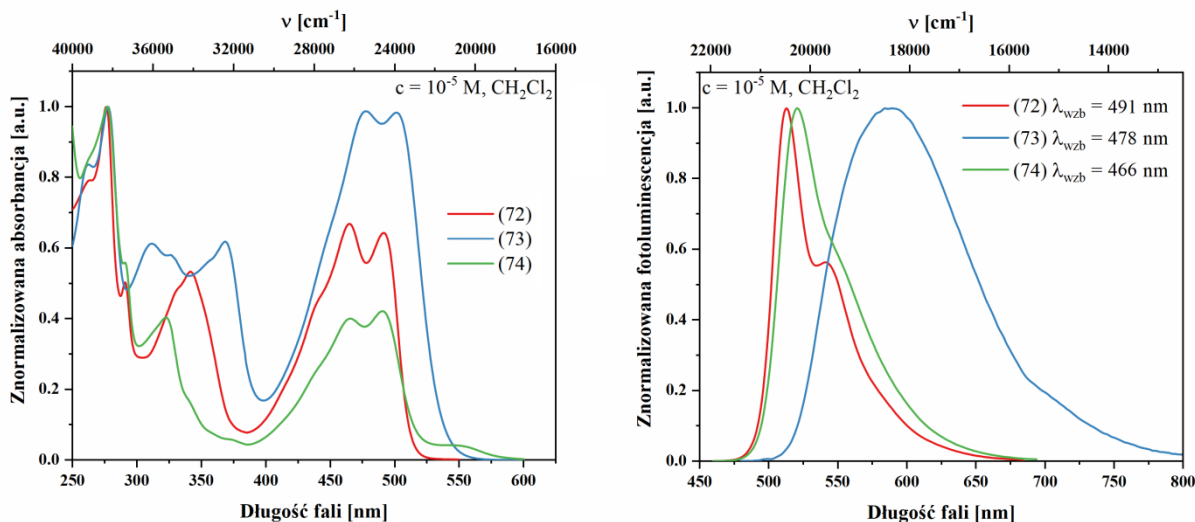


Rysunek 53. Znormalizowane widma absorpcyjne oraz emisyjne w roztworze (CH_2Cl_2) dla materiałów molekularnych **66-71**.

Piąta grupa związków docelowych dla której określono właściwości optyczne (zaprezentowane na rysunku 54), to symetryczne dipodstawione pochodne antracenu (**72-74**). Widma elektronowe zarejestrowane dla trzech rozpatrywanych pochodnych cechują liczne podobieństwa względem złożoności struktury pasmowej. Związki te absorbują promieniowanie z zakresu od 250 do 515 nm (**72, 74**) lub 540 nm (dla **73**). Pierwsze, najbardziej intensywne pasmo absorpcyjne jest obserwowane w obszarze bliskiego ultrafioletu z maksimum wynoszącym ~ 277 nm – w przypadku wszystkich trzech badanych układów. W obszarze od 300 do 400 nm, związki **72** oraz **74** (zawierające terminalnie N-podstawione motywy karbazyłowe), wykazują pojedyncze λ_{max} przy 342 nm (dla **72**) lub 323 nm (w przypadku **74**). W rozpatrywanym zakresie widma, jedynie pochodna **73** (zakończona po obu stronach symetrycznej cząsteczki podstawnikiem difenyloaminowym), posiada poszerzone pasmo absorpcyjne z dwoma maksimumami ($\lambda_{\text{max}} = 311$ i 369 nm). Powyżej 400 nm dla materiałów molekularnych **72-74** obserwowane jest niskoenergetyczne pasmo absorpcyjne z dwoma dobrze wykształconymi maksimumami, związane z obecnym w strukturze motywem antracenowym.

W stosunku do właściwości luminescencyjnych układy zawierające motyw karbazylofluorenyłowy (**72**) oraz 6,9'-bikarbazyłowy (**74**) emitują światło w podobnym zakresie długości fal, z najintensywniejszym maksimum pasma (λ_{em}) wynoszącym odpowiednio 514 nm (**72**) lub 520 nm (**74**), stanowiąc emitery światła barwy zielonej. Przesunięcie

batochromowe maksimum pasma emisji o ponad 60 nm w stosunku do dwóch wcześniej wymienionych związków, wykazuje pochodna **73** (zawierająca w cząsteczce motyw difenyloamino-fluorenylowy), emitując światło barwy żółto-pomarańczowej ($\lambda_{em} = 584$ nm).

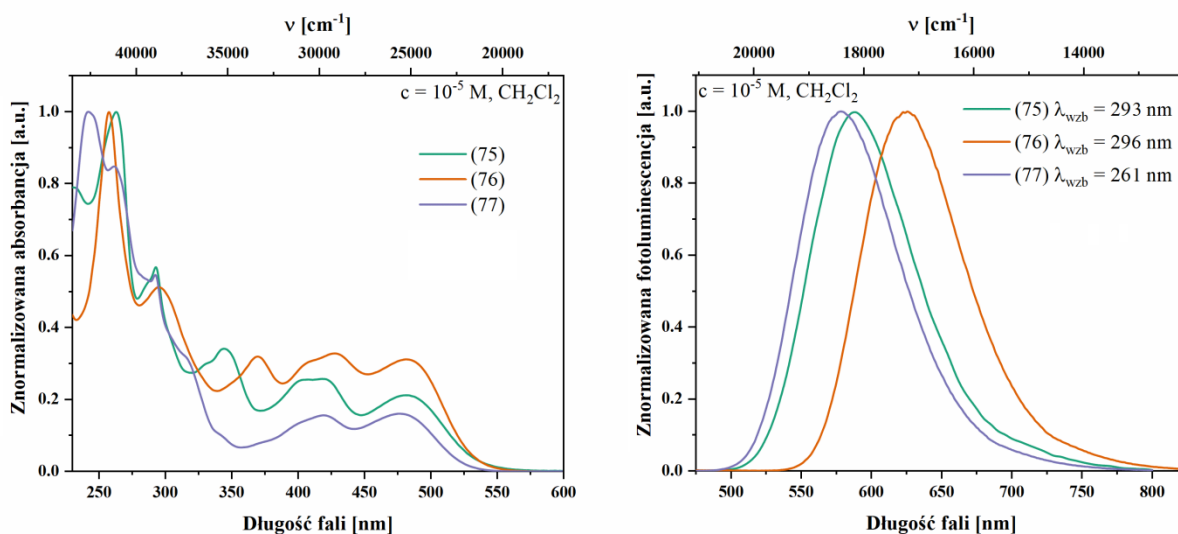


Rysunek 54. Widma absorpcji (UV-Vis) oraz emisji (PL) wykonane w chlorku metylenu dla symetrycznych pochodnych antracenu – piąta grupa związków docelowych.

Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne w roztworze dichlorometanu dla materiałów molekularnych zawierających w strukturze motyw N,N-ditolilo-N-(antacen-9-ylo)aminowy (**75-77**), przedstawiono w tabeli 14 (szósta grupa związków docelowych) oraz zaprezentowano na rysunku 55. Badane układy absorbują światło w zakresie długości fal od 235 do 520 nm. Widma elektronowe tych pochodnych są w głównej mierze zdominowane przez pasmo absorpcyjne pokrywające obszar bliskiego nadfioletu. W dalszej, długofalowej części widma, obserwowane jest drugie znacznie mniej intensywne pasmo absorpcyjne o charakterystycznym kształcie, przypisywane obecnemu w niniejszych strukturach motywowi antracenu. Co istotne, porównując właściwości optyczne opisywanych związków względem trzeciej grupy docelowej (**63-65**), zauważyć można, iż maksima pasma absorpcyjnego antracenu w przypadku układów **75-77** są w widmie elektronowym przesunięte batochromowo i mają stosunkowo silnie poszerzoną (rozmytą) postać. Jest to efekt dołączonego bezpośrednio do jednostki antracenu auksochromu w postaci podstawnika ditoliloaminowego (związki **63-65** nie posiadają tego elementu w swoich strukturach).

W przypadku szóstej grupy związków docelowych (**75-77**), w widmach fluorescencyjnych rejestrowane są pasma emisyjne, dla których długości fal pokrywają znaczny obszar spektrum widzialnego. Wysoce prawdopodobnym wydaje się, iż za obserwowane poszerzenie struktury pasmowej odpowiada obecność podstawnika

ditoliloaminowego dołączonego bezpośrednio do jednostki antracenu. Emiterem światła barwy żółtej, dla którego maksimum pasma emisji (λ_{em}) wynosi 578 nm jest pochodna **77** (z motywem 6,9'-bikarbazylowym). W stosunku do niej, batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji o 12 nm wykazuje związek **75**, będąc emitorem światła barwy pomarańczowej. Względem dwóch wspomnianych pochodnych, najdalej przesunięte maksimum pasma emisji w kierunku długofalowym posiada luminofor **76** (z motywem difenyloamino-fluorenylowym), dla którego maksimum pasma emisji odpowiada barwie czerwonej ($\lambda_{em} = 626$ nm).

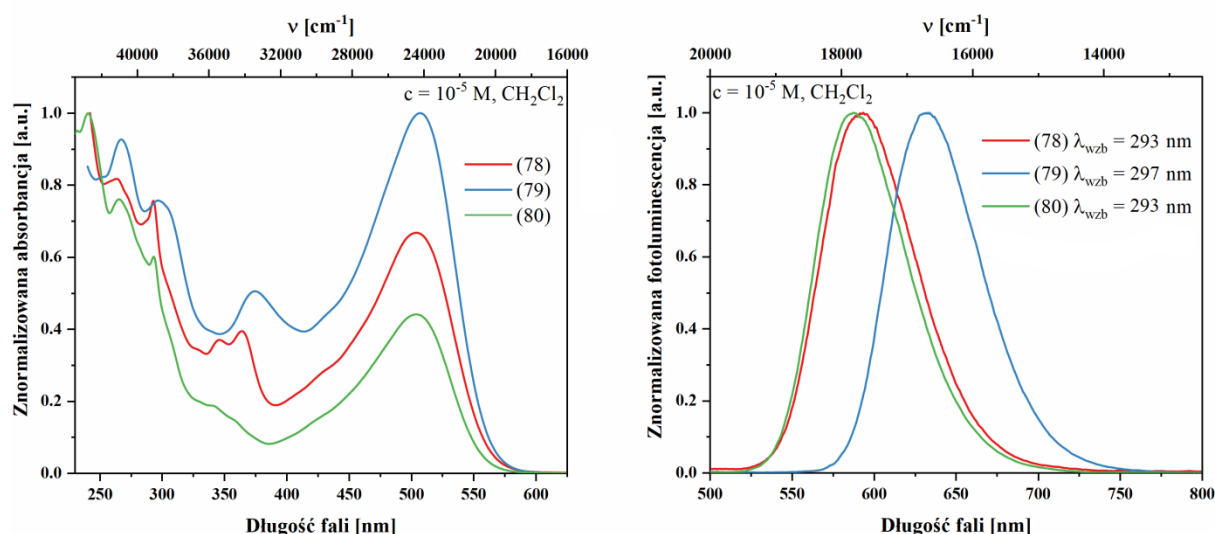


Rysunek 55. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis oraz emisyjne (PL) zarejestrowane dla układów z motywem N,N-ditolilo-N-(antracen-9-ylo)aminowym.

Właściwości absorpcyjne oraz emisyjne (w roztworze CH_2Cl_2) związków zawierających w strukturze motyw perylenowy (**78-80**) zaprezentowano na rysunku 56. Pochodne te absorbują światło w zakresie od 235 do około 560 nm. W widmach elektronowych tych układów, w obszarze bliskiego ultrafioletu, występuje jedno złożone pasmo o intensywnej absorpcji, które w kierunku długofalowym łączy się z drugim, szerokim pasmem absorpcyjnym obejmującym obszar widzialny widma od około 400 do 560 nm z pojedynczo wykształconym ekstremum (λ_{max}) obserwowanym dla opisywanych układów **78-80** przy długości fali 505 nm. Na podstawie analizy widma absorpcyjnego związku **30** (podrozdział 3.5.2, rysunek 48) stanowiącego prekursor w syntezie niniejszych materiałów docelowych, zauważyć można, iż drugie z wykształconych pasm absorpcyjnych opisywanych układów **78-80** pochodzi od obecnego w ich strukturach motywu perylenu.

Gdy chodzi o właściwości luminescencyjne, to związki siódmej grupy docelowej (**78-80**) są do pewnego stopnia zbliżone do układów grupy wcześniejszej (**75-77**), gdy mowa

o kształcie pasm emisyjnych jak i ich położeniu na widmie fluorescencyjnym. Otrzymane materiały molekularne **78** (z motywem karbazylo-fluorenylowym) i **80** (z motywem 6,9'-bikarbazylowym), stanowią emitery światła barwy pomarańczowej dla których maksimum pasm emisji (λ_{em}) wynosi odpowiednio 593 oraz 588 nm. W stosunku do wyżej wymienionych luminoforów, batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisyjnego wykazuje związek **79** (zawierający motyw difenyloamino-fluorenylowy) emitując światło barwy czerwonej ($\lambda_{em} = 632$ nm).

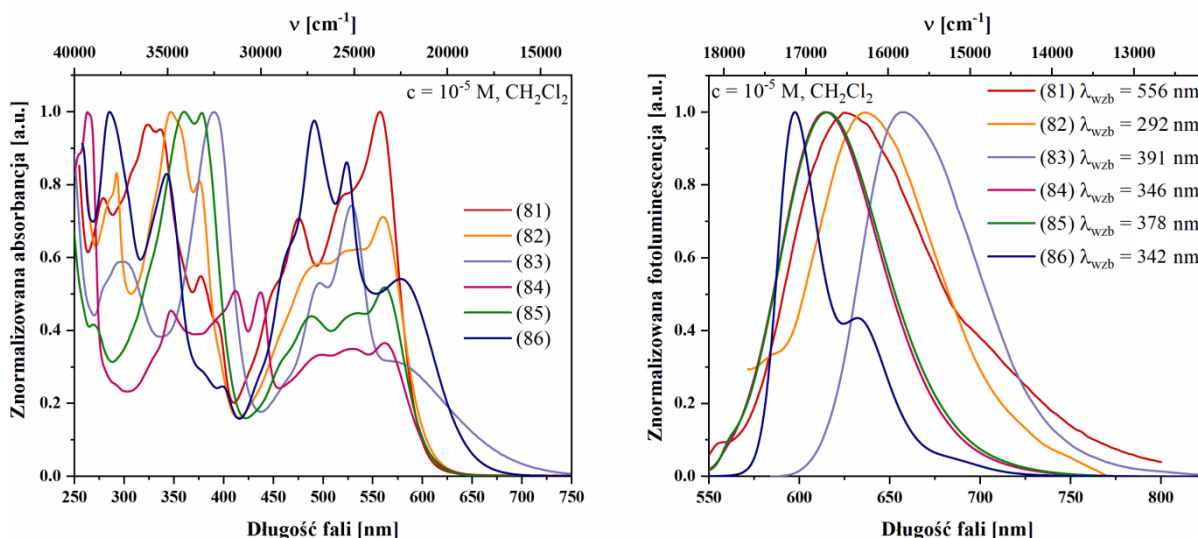


Rysunek 56. Widma absorpcyjne oraz emisyjne zarejestrowane dla związków zawierających w strukturze motyw perylenowy (**78-80**) wykonane w CH_2Cl_2 .

Pochodne perylenodiimidu (**81-86**) stanowią ostatnią grupę związków docelowych, dla których określono właściwości optyczne. Uzyskane materiały charakteryzują się bardzo interesującymi właściwościami absorpcyjnymi. Przedstawione na rysunku 57 widma elektronowe dla omawianych układów wskazują, iż rozpatrywana grupa pochodnych absorbuje światło w szerokim zakresie długości fal, obejmującym obszar od bliskiego UV po znaczną część spektrum widzialnego. W widmach UV-Vis związków z motywem PDI (**81-86**), zaobserwować można dwa dominujące obszary występowania pasm absorpcyjnych. Pierwsze z omawianych obszarów, obejmuje część krótkofalową widma (bliski nadfiolet) i zawiera pasma absorpcyjne pochodzące od obecnych w rozpatrywanych strukturach, rozbudowanych motywów fluorenylowych i/lub karbazylowych połączonych poprzez spejser acetylenowy z jednostką PDI. Drugi obszar absorpcji związany jest natomiast z obecnością motywu perylenodiimidowego w cząsteczkach badanych układów i obejmuje część widzialną widma od około 425 do 600 nm. Dodatkowo, związek **84** wykazuje – w przeciwieństwie do

pozostałych rozpatrywanych układów – w zakresie od 400 do 450 nm pasmo absorpcyjne pochodzące od obecnego w strukturze motywu antracenu z dwoma dobrze wykształconymi maksimami ($\lambda_{\text{max}} = 412$ i 437 nm).

Analizując właściwości emisyjne tej grupy nanomateriałów docelowych w roztworze dichlorometanu można zauważyć, że pierwsze trzy pochodne (tj. związki **81-83**) stanowią emitery światła barwy czerwonej. I tak związek **81** posiada maksimum pasma emisji zlokalizowane przy 627 nm. W stosunku do niego, batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji o 9 nm wykazuje luminofor **82** (z motywem karbazylo-fluorenylowym). Najdalej natomiast ku długofalowemu obszarowi widma, przesunięte jest maksimum pasma emisyjnego w przypadku pochodnej PDI z motywem difenyloamino-fluorenylowym (**83**, $\lambda_{\text{em}} = 657$ nm). Otrzymane materiały molekularne **84** (z obecnym w strukturze motywem antracenu) i **85** (z dwoma jednostkami fluorenylowymi), charakteryzują się podobną strukturą oraz położeniem pasm emisyjnych w widmach luminescencyjnych ($\lambda_{\text{em}} \sim 616$ nm), emitując światło barwy pomarańczowej. Pochodna **86** (z motywem karbazylowym) posiada z kolei pasmo emisyjne o strukturze złożonej z dwóch maksimów ($\lambda_{\text{em}} = 597$ i 632 nm). W stosunku do materiałów luminescencyjnych **83** i **84**, związek ten wykazuje hipsochromowe przesunięcie maksimum najintensywniejszego pasma emisji o 19 nm, będąc emitery światła barwy żółto-pomarańczowej.



Rysunek 57. Widma absorpcyjne (UV-Vis) oraz emisyjne (PL) zarejestrowane dla pochodnych PDI (**81-86**).

3.5.4. Przesunięcie Stokesa dla otrzymanych związków docelowych

Podczas absorpcji promieniowania przez cząsteczkę następuje proces wzbudzenia wiążący się z przejściem elektronu do wzbudzonego stanu singletowego. Powrotowi elektronu ze wzbudzonego stanu singletowego do stanu podstawowego towarzyszy emisja promieniowania (fluorescencja). Długość fali promieniowania wyemitowanego przez cząsteczkę związku (luminoforu) jest dłuższa od długości fali zaabsorbowanej. Przesunięcie widma fotoluminescencyjnego w kierunku fal dłuższych jest wynikiem utraty (degradacji) części energii zaabsorbowanej wskutek przejść termicznych oraz bezpromienistych. Różnica energii wyrażana najczęściej w długościach fali (λ) lub liczbach falowych (ν) pomiędzy maksimum pasma absorpcji o najniższej energii a maksimum piku emisji o najwyższej energii to tak zwane przesunięcia Stokesa, które można wyrazić za pomocą poniższych wzorów 1 oraz 2:

$$\text{(wzór 1)} \quad \Delta\lambda = \lambda_{\text{emisji}} - \lambda_{\text{absorpcji}} [\text{nm}]$$

$$\text{(wzór 2)} \quad \Delta\nu = \left(\frac{1}{\lambda_{\text{absorpcji}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{emisji}}} \right) 10^7 [\text{cm}^{-1}]$$

W przypadku związków badanych pod kątem luminoforów (mogących znaleźć zastosowanie w obszarze organicznej elektroniki), istotne jest aby wartość przesunięcia Stokesa była relatywnie duża, co niweluje możliwość niekorzystnego zjawiska związanego z ponowną reabsorpcją wyemitowanego przez badany układ promieniowania a tym samym obniżeniem wydajności kwantowej fluorescencji. Na podstawie zarejestrowanych widm absorpcji oraz emisji w roztworze (chlorku metylenu), obliczono wartości przesunięcia Stokesa dla wszystkich uzyskanych materiałów docelowych (tabela 15). Wzory związków (54-86) wraz z przypisaną numeracją, znajdują się w dołączonym do niniejszej pracy dodatku zatytułowanym „otrzymane związki docelowe”.

Tabela 15. Zestawienie wartości przesunięć Stokesa (wyrażone w długościach fali oraz liczbach falowych) dla ośmiu grup związków docelowych **54-86**.

Numer związku	$\Delta\lambda$ [nm] ^[a]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] ^[b]	Numer związku	$\Delta\lambda$ [nm] ^[a]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] ^[b]
(54)	30	2092	(72)	23	911
(55)	74	5771	(73)	82	2797
(56)	46	2914	(74)	30	1177
(57)	69	3873	(75)	109	3841
(58)	37	2289	(76)	144	4772
(59)	17	1133	(77)	103	3752
(60)	28	1718	(78)	89	2978
(61)	74	3867	(79)	126	3940
(62)	46	3019	(80)	83	2795
(63)	14	714	(81)	70	2004
(64)	110	4527	(82)	76	2134
(65)	30	1483	(83)	84	2231
(66)	73	4241	(84)	53	1533
(67)	56	3448	(85)	54	1560
(68)	94	5194	(86)	19	551
(69)	37	2470	[a] $\Delta\lambda$ – wartość przesunięcia Stokesa wyrażona w długościach fali (wzór 1); [b] $\Delta\nu$ – wartość przesunięcia Stokesa wyrażona w liczbach falowych (wzór 2).		
(70)	56	4446			
(71)	89	6102			

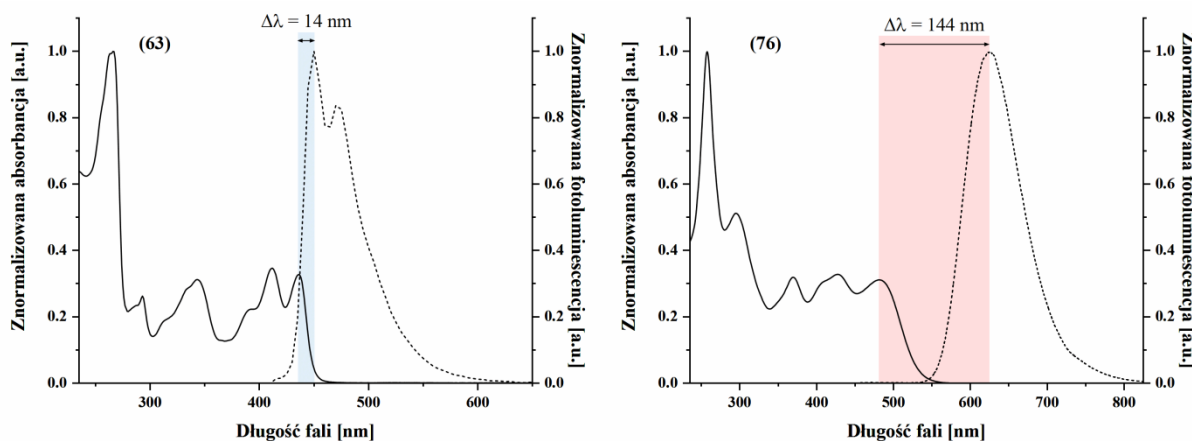
Analizując przedstawione w tabeli 15 wartości przesunięcia Stokesa w kontekście relacji struktura a właściwości zaobserwowano, iż we wszystkich ośmiu grupach, największe przesunięcie maksimum pasma emisji względem maksimum najniżej energetycznego pasma absorpcji, posiadają układy docelowe zawierające w strukturze motyw difenyloamino-fluorenylowy (tj. związki **57**, **61**, **64**, **66-68**, **73**, **76**, **79** oraz **83**). Natomiast, motywy – karbazylo-fluorenylowy i 6,9'-bikarbazylowy, obecne w rozpatrywanych materiałach molekularnych wykazują między sobą podobny wpływ na wartość przesunięcia Stokesa w obrębie rozpatrywanych ośmiu grup.

Jak można się spodziewać, wyraźne różnice w przesunięciu Stokesa kształtują się pomiędzy grupami otrzymanych materiałów docelowych. Obecność w strukturach dodatkowych motywów (antracen, perylen, perylenodiimid) i ich kombinacji połączeń przy pomocy mostka acetylenowego z motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol, ma zasadniczy wpływ na wykazywane właściwości optyczne, a tym samym oddziałuje wyraźnie na położenie pasm absorpcji oraz emisji a także na ich wzajemne rozseparowanie.

W przypadku pochodnych acetyleny (pierwsza grupa związków docelowych) oraz pochodnych 1,3-butadiynu (druga grupa) przesunięcia Stokesa mieściły się w zakresie od 17 nm (**59**) do 74 nm (**55** oraz **61**). Dla większości opisywanych układów (za wyjątkiem **57** i **62**) pasma emisji ulegają stosunkowo silnemu nakładaniu się na obszar niskoenergetycznego pasma absorpcyjnego.

Spośród zsyntezowanych materiałów, związki **75-77** (szósta grupa) oraz **78-80** (siódma grupa), charakteryzują się bardzo wysoką wartością przesunięcia Stokesa. Wchodzący w skład szóstej grupy związek **76** wykazuje największe przesunięcie Stokesa ($\Delta\lambda = 144$ nm) względem wszystkich badanych w niniejszej pracy układów. Wspomniane pochodne **75-77** i **78-80** zawierają w swej strukturze silnie donorowe motywy stanowiące trzeciorzędowe aromatyczne aminy (tj. N,N-ditolilo-N-(antracen-9-ylo)aminę oraz N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(perylen-3-ylo)aminę). Pasma emisji dla tych układów są znacznie przesunięte w kierunku niższych energii w stosunku do maksimum najniższej położonego energetycznie pasma absorpcji, co sprawia, że widma emisyjne dla tych pochodnych nie nakładają się na obszar widma absorpcyjnego lub ulegają nałożeniu w bardzo nieznacznym stopniu.

Podczas pomiarów fotoluminescencji badanych związków (**54-86**) nie zaobserwowano wzrostu wartości parametru Stokesa, będącego wynikiem batochromowego przesunięcia maksimum pasma emisji (λ_{em}) wskutek zmiany długości fali wzbudzającej (λ_{wzb}). Porównanie widm absorpcyjnych i emisyjnych dla dwóch wybranych układów (**63** oraz **76**), charakteryzujących się najmniejszą oraz największą wartością przesunięcia Stokesa wyrażoną w długościach fali (λ), przedstawiono na rysunku 58.



Rysunek 58. Zestawienie widm absorpcyjnych (UV-Vis) i emisyjnych (PL) dla dwóch docelowych związków, posiadających najmniejszą (**63**; 14 nm) oraz największą (**76**; 144 nm) wartość przesunięcia Stokesa ($c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M, CH_2Cl_2).

4. Część eksperymentalna

4.1. Odczynniki i rozpuszczalniki

W pracy laboratoryjnej wykorzystano następujące handlowo dostępne odczynniki: fluoren 98% (Acros Organics); karbazol 96% (Acros Organics); difenylamina 99% (Sigma-Aldrich); antracen 97% (TCI Chemicals); 9-bromoantracen 95% (TCI Chemicals); perylen 98% (Fluorochem); N,N-di(*p-tert*-butylofenylo)amina 90% (TCI Chemicals); N,N-di(*p*-metylofenylo)amina 97% (TCI Chemicals); dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego 98% (Acros Organics); 2-etyloheksyloamina 99% (Acros Organics); 1,10-fenantrolina 98% (Sigma-Aldrich); *tert*-butanolan sodu 98% (Acros Organics); *p*-(trifluorometylo)bromobenzen 98% (Fluorochem); *p*-metoksybromobenzen 98% (Fluorochem); bromek *n*-butylu 98% (TCI Chemicals); bromek *n*-oktylu 98% (TCI Chemicals); octan palladu(II) 99% (Acros Organics); tris(dibenzylidenoaceton)dipallad(0) 99% (Alfa Aesar); tri(*tert*-butylo)fosfina 98% (Sigma-Aldrich); 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen 98% (Sigma-Aldrich); chlorek palladu(II) (IMN Gliwice); trifenylofosfina 99% (Alfa Aesar); 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiyn 99% (Sigma-Aldrich); 1,2-bis(trimetylosililo)acetylen 99% (Acros Organics); trimetylosililoacetylen 98% (ABCR); fluorek tetrabutylamonowy (1M roztwór w THF) (Sigma Aldrich); bromek tetrabutylamonowy 99% (Sigma-Aldrich); jodek tetrabutylamonowy 99% (Sigma-Aldrich); jod 99% (Sigma-Aldrich); kwas nadjodowy (H₅IO₆); jodek potasu cz.d.a. (Chempur); jodan potasu cz.d.a. (Chempur); brom 99% (Sigma-Aldrich); żelazo (wióry); N-bromosukcynoimid 99% (Sigma-Aldrich); bezwodny siarczan magnezu cz.d.a. (Chempur); wodorotlenek sodu cz.d.a. (Chempur); wodorotlenek potasu cz.d.a. (Chempur); bezwodny siarczyn sodu cz.d.a. (Chempur); chlorek sodu cz. (Chempur); wodorowęglan sodu cz. (Chempur); bezwodny węglan sodu cz. (Chempur); fluorek potasu cz. (Chempur); pięciowodny siarczan miedzi(II) cz. (Chempur); CDCl₃ (Retaveni), aceton-d₆ (Retaveni); kwas siarkowy 98% cz.d.a. (Chempur); kwas octowy 99.5% cz.d.a. (Chempur); kwas solny 35-38% cz.d.a. (Chempur); chlorek metylenu cz.d.a. (Chempur); aceton cz. (Chempur); chloroform cz.d.a. (Chempur); octan etylu cz. (Chempur); pentan cz.d.a. (Avantor); heksan cz. (Chempur); eter dietylowy cz.d.a. (Chempur); metanol cz. (Chempur); etanol cz.d.a. (Chempur); trietyloamina cz.d.a. (Chempur); *o*-ksylen 99% (Acros Organics); toluen cz.d.a. (Chempur); THF cz.d.a. (Chempur); 1,4-dioksan cz.d.a. (Chempur); DMF cz. (Chempur); DMSO cz. (Chempur); acetylen (Linde gas); argon (5.0 – Linde gas).

4.2. Aparatura pomiarowa oraz techniki eksperymentalne

Obliczenia kwantowo-chemiczne

Obliczenia metodą DFT przeprowadzono za pomocą programu Gaussian09 [285]. Geometria molekularna stanu podstawowego dla związków została zoptymalizowana w fazie gazowej przy wykorzystaniu funkcjonału hybrydowego B3LYP (Becke3-Lee-Yang-Parr), stosując w obliczeniach bazę funkcyjną 6-31g++. Dla każdego związku przeprowadzono obliczenie częstotliwości, sprawdzając czy uzyskana zoptymalizowana struktura molekularna odpowiada minimum energetycznemu, dlatego oczekiwano tylko częstotliwości dodatnich. Widma elektronowe związków wyznaczono po uprzedniej optymalizacji geometrii zależną od czasu metodą TD-DFT (Time Dependent DFT) [286], wykorzystując zoptymalizowaną geometrię. W obliczeniach uwzględniono efekt rozpuszczalnika. Zastosowano model rozpuszczalnika PCM (Polarizable Continuum Model) dla CH_2Cl_2 . Wizualizacja konturów orbitali molekularnych została przeprowadzona z wykorzystaniem programu Chemcraft [287].

Chromatografia kolumnowa oraz TLC

Zsyntezowane w niniejszej pracy związki oczyszczano (za wyjątkiem związków poddawanych kilkukrotnej rekrytalizacji) z wykorzystaniem szklanej kolumny chromatograficznej ze spiekim o porowatości G-0 lub G-1, wypełnionej żelem krzemionkowym firmy Merck (60 – 120 mesh) zawieszonym w eluencie będącym pojedynczym rozpuszczalnikiem bądź mieszaniną rozpuszczalników o określonym składzie objętościowym. Do techniki TLC stosowano aluminiowe płytki 60 F254 firmy Merck, na których w świetle lampy UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$ i 365 nm) obserwowano pasma rozdzielonych mieszanin związków (produktów oraz zanieczyszczeń).

Spektroskopia ^1H oraz ^{13}C NMR, HRMS

Widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR wszystkich uzyskanych w niniejszej pracy związków rejestrowano na aparatach Bruker Avance 400 (400 MHz dla ^1H , 101 MHz dla ^{13}C) lub Bruker Avance 500 (500 MHz dla ^1H , 126 MHz dla ^{13}C). Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej, skalibrowane w stosunku do użytego, deuterowanego rozpuszczalnika (CDCl_3 : δ 7.26 ppm; aceton- d_6 : δ 2.05 ppm). Analizy HRMS wykonywano na spektrometrze AutoSpec Premier (w Zespole Spektrometrii Mas IChO PAN, prowadzonym przez Pana Prof. Witolda Danikiewicza) lub na spektrometrze Waters Xevo G2

Q-TOF (w Katedrze technologii Chemicznej, Organicznej i Petrochemii, prowadzonej przez Panią Prof. Annę Chrobok).

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Pomiary DSC wykonano w Śląskim Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie (Zakład Biofizyki i Fizyki Molekularnej). Właściwości termiczne wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych (**54-86**) oznaczono metodą DSC za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego firmy Mettler-Toledo DSC-1 STARe zaopatrzonego w system chłodzenia ciekłym azotem. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu, stosując szybkość ogrzewania 10°C/min lub 20°C/min (dla związków **81-86**). Temperatury topnienia (T_f) oraz temperatury krystalizacji (T_k) odczytano jako początek procesu, natomiast temperatury zeszklenia (T_g) odczytano z drugiego biegu ogrzewania jako punkt środkowy procesu.

Analiza termograwimetryczna (TGA) oraz elementarna

Stabilność termiczną dla wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych (**54-86**) określono przy pomocy analizatora termograwimetrycznego Pyris-1 firmy Perkin Elmer Thermal Analyzer. Analizę wykonywano w atmosferze azotu, z prędkością ogrzewania próbki wynoszącą 10 °C/minutę, w zakresie od 30 do 900 °C. Oznaczanie procentowej zawartości pierwiastków (C, H, N,) w wybranych związkach docelowych określono przy pomocy aparatu Vario EL III (Elementar, Germany).

Pomiar temperatury topnienia związków pośrednich

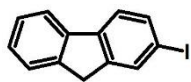
Temperaturę topnienia dla związków pośrednich, nieprzebadanych w oparciu o technikę DSC, mających w temperaturze pokojowej postać ciał stałych (tj. dla związków **1-6, 9-13, 15-18, 20, 22-24, 27, 35, 37-39** oraz **42**), wyznaczono przy pomocy aparatu Stuart automatic melting point SMP40.

Spektroskopia absorpcyjna UV-Vis oraz emisyjna

Widma absorpcyjne UV-Vis w roztworach o określonym stężeniu molowym rejestrowano w temperaturze pokojowej, przy użyciu kuwet kwarcowych 10×10 mm, przy pomocy aparatu marki Thermo Evolution 220. Widma emisyjne w roztworach o określonym stężeniu molowym rejestrowano w tych samych warunkach, przy pomocy fluorymetru Varian Cary Eclipse.

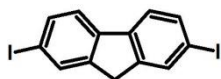
4.3. Syntezy jodo- oraz bromo- pochodnych fluorenu i karbazolu

2-jodofluoren (1) [253]



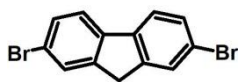
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 750 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler (pozwalający na stały, równomierny przepływ argonu) rozpuszczono 30 g (0.18 mola) handlowo dostępnego fluorenu w 300 ml wrzącej, wcześniej sporządzonej mieszaniny rozpuszczalników (kwas octowy : woda : kwas siarkowy(VI); 100 : 20 : 3 v/v). Gdy cały fluoren uległ rozpuszczeniu, układ reakcyjny (intensywnie mieszany) pozostawiono do powolnego ochłodzenia do temperatury 70 °C. Następnie do kolby dodano kwas nadjodowy (6.9 g, 0.03 mola) oraz w jak najkrótszym odstępie czasu drobno zmielony jod (15.3 g, 0.06 mola), po czym mieszaninę pozostawiono w zadanej temperaturze na okres 4 godzin. W miarę postępu reakcji obserwowano powstawanie osadu barwy żółtej. Po zakończeniu reakcji (4 godziny) kolbę wraz z zawartością ochłodzono do temperatury pokojowej. Uzyskany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim i przemyto nasyconym roztworem Na₂CO₃ (150 ml) oraz wodą (300 ml). Surowy produkt poddano trzykrotnej krystalizacji z metanolu (3 × 150 ml) po czym suszono próżniowo przez okres 2 godzin w temperaturze 80 °C. Produkt uzyskano w postaci słomkowego ciała stałego z wydajnością 54% (28.5 g). **Temp. Topnienia:** 122 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.92 (s, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.42-7.34 (m, 2H), 3.90 (s, 2H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 145.5, 142.7, 141.3, 140.8, 135.8, 134.2, 127.3, 127.0, 125.0, 121.5, 120.0, 91.8, 36.6. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [253,288].

2,7-dijodofluoren (2) [253]



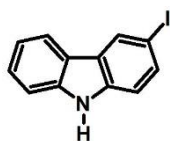
Syntezę wykonano w sposób analogiczny jak dla związku 1. Do reakcji użyto podwojonej ilości czynnika jodującego tj. kwasu nadjodowego (13.8 g, 0.06 mola) oraz jodu (30.6 g, 0.12 mola). Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 44% (33.2 g). **Temp. Topnienia:** 205-207 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.88 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H), 7.72-7.67 (m, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.84 (s, 2H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.5, 139.8, 136.1, 132.1, 124.2, 92.4, 35.9. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [253,289].

2,7-dibromofluoren (3) [254]



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, wkraplacz oraz rurkę szklaną połączoną za pomocą węża laboratoryjnego z płuczką wypełnioną wodą destylowaną (celem neutralizacji powstającego podczas syntezy bromowodoru) rozpuszczono handlowo dostępny fluoren (30 g, 0.18 mola) w 250 ml chloroformu. Kolbę wraz z roztworem osłonięto od dostępu światła folią aluminiową i umieszczono w łaźni lodowo-solnej ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$). Mieszaninę ochłodzono do temperatury $0\text{ }^\circ\text{C}$, po czym dodano katalityczną ilość sproszkowanego żelaza (160 mg, 2.9 mmol). Do tak powstałej zawiesiny wkraplano za pomocą wkraplacza ochłodzony wcześniej roztwór bromu (19.9 ml, 62 g, 0.388 mola) w chloroformie (80 ml). Intensywność chłodzenia oraz szybkość wkraplania roztworu bromu były takie, by temperatura mieszaniny nie przekroczyła $5\text{ }^\circ\text{C}$. Po dodaniu całej ilości bromu, łaźnię lodowo-solną usunięto a układ reakcyjny powoli doprowadzono do temperatury pokojowej pozostawiając w tej temperaturze na okres 2 godzin. W miarę postępu reakcji obserwowano powstawanie osadu (produktu reakcji). Po tym czasie, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku ze spiekim a surowy produkt przekrystalizowano dwukrotnie z chloroformu ($2 \times 180\text{ ml}$). Produkt uzyskano z wydajnością 86% (50.3 g) w postaci białego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** $160\text{ }^\circ\text{C}$. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 7.67 (s, 2H), 7.60 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.53-7.49 (m, 2H), 3.87 (s, 2H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 144.8, 139.7, 130.2, 128.3, 121.2, 121.0, 36.6. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [254,290].

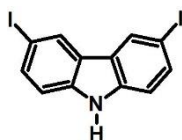
3-jodokarbazol (4) (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [255])



W kolbie jednoszyjnej o pojemności 1L zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną, rozpuszczono handlowo dostępny karbazol (32 g, 0.19 mola) w 500 ml wrzącego lodowatego kwasu octowego ($\sim 119\text{ }^\circ\text{C}$). Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny łaźnię olejową w której ogrzewano zawartość kolby usunięto, a do mieszaniny reakcyjnej dodano jodek potasu (22 g, 0.13 mola) oraz małymi porcjami (z uwagi na egzotermiczny przebieg reakcji) jodan(V) potasu (33 g, 0.15 mola). Po dodaniu mieszaniny soli jodujących roztwór przybrał ciemnofioletowe zabarwienie. Kolbę ponownie umieszczono w łaźni

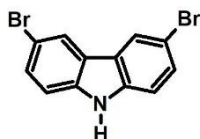
olejowej i roztwór ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika aż do całkowitego odbarwienia się mieszaniny reakcyjnej (15 minut). Następnie gorący roztwór zdekantowano celem oddzielenia od nieprzereagowanego jodanu(V) potasu i pozostawiono do powolnego ochłodzenia do temperatury pokojowej. Podczas stygnięcia roztworu obserwowano strącanie się produktu reakcji, który po całkowitym wykrystalizowaniu odsączono na lejku ze spiekem pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt zebrano a następnie przekrystalizowano dwukrotnie z metanolu (2×150 ml). Produkt otrzymano w postaci jasnobrązowego ciała stałego z wydajnością 44% (24.7 g). **Temp. Topnienia:** 188-190 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.41 (s, 1H), 8.10 (br s, 1H), 8.06 (d, $J = 7.70$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J_1 = 8.53$ Hz, $J_2 = 1.74$ Hz, 1H), 7.42-7.48 (m, 2H), 7.21-7.26 (m, 2H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 139.4, 138.4, 134.2, 129.2, 126.6, 126.0, 122.1, 120.5, 119.9, 112.6, 110.8, 95.5. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [255,291].

3,6-dijodokarbazol (**5**) (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [255])



Syntezę przeprowadzono w sposób analogiczny jak dla związku **4**. Do reakcji użyto podwojonej ilości soli jodujących: KI (44 g, 0.26 mola) oraz KIO_3 (66 g, 0.3 mola). Produkt otrzymano w postaci słomkowego ciała stałego z wydajnością 52% (41.7 g). **Temp. Topnienia:** 202-204 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.32 (s, 2H), 8.07 (br s, 1H), 7.68 (dd, $J_1 = 8.5$, $J_2 = 1.2$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 138.4, 134.7, 129.2, 123.4, 112.6, 82.4. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [255,292].

3,6-dibromokarbazol (**6**) [256]



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 1L zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler umożliwiający stały przepływ argonu oraz wkraplacz (pojemności 500 ml) utworzono zawiesinę handlowo dostępnego karbazolu (32 g, 0.19 mola) w 180 ml bezwodnego toluenu. Kolbę wraz z zawartością umieszczono w łaźni lodowo-solnej ($\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$) i ochłodzono do temperatury -5 °C. Gdy osiągnięto zadaną temperaturę rozpoczęto wkraplać (przez okres 30 minut) wcześniej sporządzony, ochłodzony roztwór NBS (75 g, 0.42 mola) w 400 ml

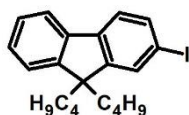
bezwodnego DMF. Po wkropleniu całej ilości roztworu NBS, łąźnię lodowo-solną usunięto a powstałą jednorodną mieszaninę mieszano intensywnie przez okres 1 godziny w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do kolby dodano około 300 g drobno pokruszonego lodu. Wytracony osad (produkt reakcji) odsączono na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto dwukrotnie zimnym metanolem (2×60 ml), zebrano i przekrystalizowano z układu metanol/heksan (5:1 v/v). Uzyskano produkt reakcji w postaci białego ciała stałego z wydajnością 86% (53.5 g). **Temp. Topnienia:** 214-215 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.13 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 8.08 (br s, 1H), 7.52 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 140.2, 126.5, 122.9, 120.5, 119.7, 112.8. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [256,293].

4.4. Reakcje C- lub N-alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu oraz karbazolu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego

4.4.1. Reakcje C-alkilowania halogenowych pochodnych fluorenu [257]

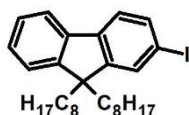
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 2L zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu oraz gumowe septum umieszczono 0.08 mola wcześniej otrzymanej halogenowej pochodnej fluorenu (**1**, **2** lub **3**). Następnie do kolby wiano 1L DMSO oraz dodano 2.57 g (8 mmol) TBAB. Całość intensywnie mieszano oraz nasycano argonem w temperaturze pokojowej przez okres 15 minut, po czym do kolby dodano 25 ml 50% wodnego roztworu NaOH oraz wkroplono poprzez septum 2.3 eq bromku *n*-butylu (19.8 ml, 25.21 g, $d = 1.27$ g/ml, 0.184 mola) lub bromku *n*-oktylu (31.8 ml, 35.53 g, $d = 1.118$ g/ml, 0.184 mola). Całość intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin. Po upływie zadanego czasu, mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do rozdzielacza, przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie woda : octan etylu. Warstwę wodną odrzucono, z kolei uzyskaną warstwę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 , a następnie odparowano z niej lotne frakcje z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego oraz stosując jako eluent mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu w odpowiednich stosunkach objętościowych. Według opisanej procedury uzyskano sześć alkilowanych halogenowych pochodnych fluorenu (**7-12**), których wydajność, postać, temperaturę topnienia oraz charakterystykę spektroskopową (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) przedstawiono poniżej.

2-jodo-9,9-dibutylofluoren (7)



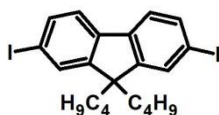
Podczas chromatograficznego oczyszczania zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego gęstego oleju z wydajnością 80% (25.8 g). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.66-7.64 (m, 3H), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.34-7.32 (m, 3H), 2.04-1.83 (m, 4H), 1.18-1.01 (m, 4H), 0.68 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.63-0.53 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 153.19, 150.14, 140.82, 140.13, 135.83, 132.08, 127.69, 126.95, 122.87, 121.44, 119.83, 92.54, 55.26, 40.12, 25.92, 23.05, 13.84. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₁H₂₅I [M+H]⁺ 404.1000; znaleziono 404.0095. Związek **7** nieopisany w literaturze.

2-jodo-9,9-dioktylofluoren (8)



Do oczyszczania zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego oleju z wydajnością 79% (32.6 g). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.68-7.66 (m, 3H), 7.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.36-7.34 (m, 3H), 2.04-1.86 (m, 4H), 1.28-1.01 (m, 20H), 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.68-0.55 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 153.2, 150.1, 140.8, 140.1, 135.8, 132.1, 127.7, 126.9, 122.9, 121.4, 119.8, 92.5, 55.3, 40.3, 31.8, 30.0, 29.2, 29.2, 23.7, 22.7, 14.1. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₉H₄₁I [M+H]⁺ 516.2254; znaleziono 516.2255. Powyższe dane spektroskopowe (¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [294].

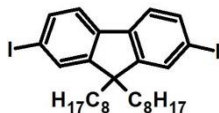
2,7-dijodo-9,9-dibutylofluoren (9)



Podczas oczyszczania zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:2 v/v). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 75% (31.8 g). **Temp. Topnienia:** 128-130 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.66-7.64 (m, 4H), 7.41 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.92-1.88 (m, 4H), 1.14-1.04 (m, 4H), 0.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.60-0.52 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.53, 139.79, 136.10, 132.07, 121.57, 93.31, 55.51, 40.02, 25.90, 23.02, 13.87. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₁H₂₄I₂ [M+H]⁺ 529.9969;

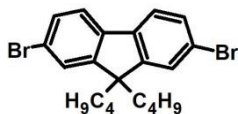
znaleziono 529.9980. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [295].

2,7-dijodo-9,9-dioctylofluoren (**10**)



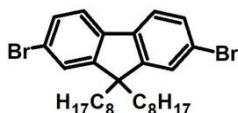
W procedurze oczyszczania zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci jasnożółtego ciała stałego z wydajnością 84% (43.2 g). **Temp. Topnienia:** 53-54 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 7.68-7.60 (m, 4H), 7.40 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 1.93-1.84 (m, 4H), 1.28-1.00 (m, 20H), 0.83 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 0.62-0.53 (m, 4H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 152.52, 139.77, 136.03, 132.05, 121.50, 93.15, 55.56, 40.08, 31.78, 29.86, 29.19, 29.14, 23.63, 22.64, 14.12. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 665.1118; znaleziono 665.1140. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [296].

2,7-dibromo-9,9-dibutylofluoren (**11**)



Jako fazę ruchomą (podczas chromatograficznego oczyszczania) zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 84% (29.3 g). **Temp. Topnienia:** 112 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53-7.51 (m, 2H), 7.47-7.44 (m, 4H), 1.94-1.90 (m, 4H), 1.14-1.05 (m, 4H), 0.69 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 0.59-0.53 (m, 4H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 152.57, 139.10, 130.19, 126.21, 121.52, 121.15, 55.63, 40.03, 25.85, 22.97, 13.78. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Br}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 434.0244; znaleziono 434.0249. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [297,298].

2,7-dibromo-9,9-dioctylofluoren (**12**)



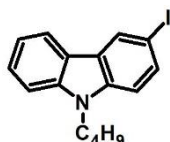
Jako eluent podczas chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 87% (38.1 g). **Temp. Topnienia:** 45-47 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53-7.50 (m, 2H), 7.47-7.43 (m, 4H), 1.95-1.87 (m, 4H), 1.26-1.01 (m, 20H), 0.83 (t, J = 7.1

Hz, 6H), 0.64-0.51 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 152.58, 139.08, 130.16, 126.20, 121.49, 121.12, 55.70, 40.16, 31.77, 29.87, 29.18, 29.16, 23.64, 22.61, 14.08. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 546.1492; znaleziono 546.1497. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [299,300].

4.4.2. Reakcje N-alkilowania halogenopochodnych karbazolu (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [258])

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 2L zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler pozwalający na stały przepływ argonu oraz gumowe septum umieszczono 0.08 mola wcześniej otrzymanej halogenowej pochodnej karbazolu (**4**, **5** lub **6**). Substrat rozpuszczono w 800 ml DMSO i dodano 3 g (8 mmol) TBAI. Uzyskany roztwór mieszano intensywnie oraz nasycano argonem przez okres 15 minut, po czym do kolby dodano 20 ml 50% wodnego roztworu NaOH oraz wkroplono (w jak najkrótszym odstępie czasu) 1.2 eq bromku *n*-butylu (10.4 ml, 13.15 g, $d = 1.27$ g/ml, 0.096 mola) lub bromku *n*-oktylu (16.6 ml, 18.54 g, $d = 1.118$ g/ml, 0.096 mola). Kolbę reakcyjną umieszczono w łaźni olejowej ogrzewając mieszaninę reakcyjną przez okres 24 godzin w temperaturze 50 °C w atmosferze argonu. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do rozdzielacza i poddano trzykrotnej ekstrakcji w układzie woda : octan etylu. Warstwę wodną odrzucono, natomiast otrzymaną warstwę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 , a następnie zateżono z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej z zastosowaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego. Eluentem podczas oczyszczania był układ heksan/chlorek metylenu lub heksan/octan etylu w odpowiednich stosunkach objętościowych. W oparciu o przedstawioną procedurę otrzymano pięć alkilowanych, halogenowych pochodnych karbazolu (**13-17**), których wydajność, postać, temperaturę topnienia oraz charakterystykę spektroskopową (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) przedstawiono poniżej.

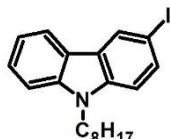
3-jodo-N-butylokarbazol (**13**)



Jako fazę ruchomą podczas chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/octan etylu (5:1 v/v). Produkt uzyskano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 77% (21.5 g). **Temp. Topnienia:** 46-47 °C. ^1H NMR (400 MHz, aceton- d_6): δ 8.51 (d, $J =$

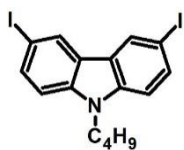
1.2 Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.54-7.43 (m, 2H), 7.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.93-1.75 (m, 2H), 1.50-1.29 (m, 2H), 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 140.44, 139.60, 133.78, 129.20, 126.35, 125.39, 121.61, 120.55, 119.31, 110.79, 108.92, 81.21, 42.91, 31.07, 20.57, 13.93. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{IN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 349.0328; znaleziono 349.0331. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H NMR) zgodne z literaturowymi [301].

3-jodo-N-oktylokarbazol (**14**)



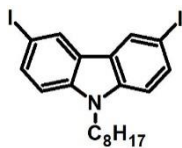
Jako fazę ruchomą podczas chromatograficznego oczyszczania zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt uzyskano w postaci jasnożółtego gęstego oleju z wydajnością 84% (27.2 g). **^1H NMR** (400 MHz, acetone-d_6): δ 8.51 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.81-7.70 (m, 1H), 7.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.53-7.43 (m, 2H), 7.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.97-1.76 (m, 2H), 1.47-1.17 (m, 10H), 0.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 140.44, 139.60, 133.80, 129.21, 126.38, 125.42, 121.63, 120.56, 119.33, 110.80, 108.94, 81.27, 43.16, 31.90, 29.44, 29.27, 28.96, 27.35, 22.73, 14.22. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{IN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 405.0955; znaleziono 405.0961. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [302].

3,6-dijodo-N-butylokarbazol (**15**)



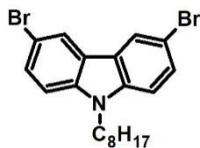
Podczas chromatografii kolumnowej zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/octan etylu (5:1 v/v). Otrzymano produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 83% (31.5 g). **Temp. Topnienia:** 113 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.34 (s, 2H), 7.71 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.84-1.77 (m, 2H), 1.39-1.30 (m, 2H), 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 139.48, 134.48, 129.33, 123.96, 110.89, 81.67, 42.99, 30.95, 20.48, 13.84. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 474.9294; znaleziono 474.9294. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [303].

3,6-dijodo-N-oktylokarbazol (**16**)



Jako eluent podczas chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 89% (37.8 g). **Temp. Topnienia:** 88-90 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.32 (d, *J* = 1.6, 2H), 7.71 (dd, *J*₁ = 8.6 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.84-1.75 (m, 2H), 1.33-1.18 (m, 10H), 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 139.50, 134.50, 129.36, 123.97, 110.89, 81.60, 43.26, 31.77, 29.30, 29.12, 28.83, 27.21, 22.58, 14.02. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₀H₂₃I₂N [M+H]⁺ 530.9919; znaleziono 530.9922. Powyższe dane spektroskopowe (¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [302].

3,6-dibromo-N-oktylokarbazol (**17**)



Jako eluent podczas chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:2 v/v). Uzyskano produkt mający postać białego ciała stałego z wydajnością 90% (31.5 g). **Temp. Topnienia:** 68 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.14 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J*₁ = 8.7 Hz, *J*₂ = 1.9 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.90-1.75 (m, 2H), 1.37-1.15 (m, 10H), 0.86 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 139.2, 128.9, 123.4, 123.2, 111.9, 110.3, 43.3, 31.8, 29.3, 29.2, 28.9, 27.3, 22.7, 14.1. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₀H₂₃Br₂N [M+H]⁺ 435.0197; znaleziono 435.0197. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [304].

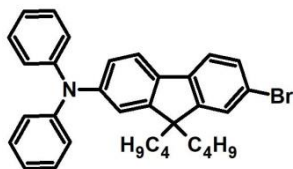
4.5. Syntezy halogenowych pochodnych fluorenu i karbazolu z heteroaryłowymi motywami N-donorowymi

Otrzymane symetryczne diiodo- lub dibromo- alkilowane pochodne fluorenu (**9-12**) oraz karbazolu (**15-17**) przekształcono (w oparciu o reakcję aminowania Buchwalda-Hartwiga lub kondensację Ullmanna) w monopodstawione (w miejsce jednego atomu halogenu) niesymetryczne układy z N-donorowymi motywami (karbazyłowym lub N,N-difenyloaminowym).

4.5.1. Synteza pochodnych fluorenu z motywem N,N-difenyloaminowym – reakcja aminowania Buchwalda-Hartwiga (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [259])

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler do prowadzenia reakcji w ściśle beztlenowych warunkach rozpuszczono 0.05 mola alkiłowanej pochodnej 2,7-dibromofluorenu (**11** lub **12**) w 300 ml osuszonego toluenu. Następnie do mieszaniny dodano N,N-difenyloaminę (10.1 g, 0.06 mola). Uzyskany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut, po czym do kolby dodano układ katalityczny: $[Pd_2(dba)_3]$ (414 mg, 0.4 mmol) oraz dppf (498.9 mg, 0.9 mmol). Mieszaninę reakcyjną ponownie nasycano intensywnie argonem przez okres 10 minut. Po tym czasie (w strumieniu argonu) do kolby dodano w jednej porcji *tert*-butanolan sodu (4.6 g, 0.048 mola). Kolbę wraz z zawartością umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano (w atmosferze stale i równomiernie przepuszczanego argonu) w temperaturze 100 °C przez okres 24h. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono do rozdzielacza i dwukrotnie wytrząsano z 100 ml wody destylowanej. Fazę wodną odrzucono, natomiast fazę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego $MgSO_4$ a następnie po odsączeniu środka suszącego odparowano lotne frakcje przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano chromatograficznie, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy natomiast jako fazę ruchomą heksan lub mieszaninę heksan/chlorek metylenu w odpowiednim stosunku objętościowym. W oparciu o opisaną procedurę otrzymano dwie pochodne fluorenu (**18**, **19**) zawierające motyw N,N-difenyloaminowy, dla których eluent podczas oczyszczania, postać, wydajność, temperaturę topnienia oraz charakterystykę spektroskopową, tj. 1H , ^{13}C NMR, HRMS przedstawiono poniżej.

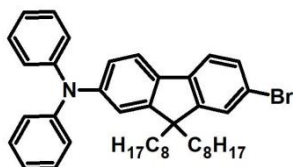
N,N-difenylo-N-(2-bromo-9,9-dibutylofluoren-7-yl)amina (**18**)



Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt uzyskano w postaci bezbarwnego (szklistego) ciała stałego z wydajnością 63% (19.7 g). **Temp. Topnienia:** 115-118 °C. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.48-7.39 (m, 3H), 7.29-7.21 (m, 4H), 7.16-7.08 (m, 5H), 7.05-6.98 (m, 3H), 1.89-

1.80 (m, 4H), 1.16-1.03 (m, 4H), 0.72 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.68-0.58 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 152.92, 151.80, 147.95, 147.65, 140.04, 135.09, 129.99, 129.26, 126.05, 124.02, 123.43, 122.74, 120.51, 120.47, 120.22, 119.10, 55.31, 39.95, 26.03, 23.01, 13.93. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{BrN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 523.1875; znaleziono 523.1880. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [305].

N,N-difenylo-N-(2-bromo-9,9-dioctylofluoren-7-ylo)amina (**19**)



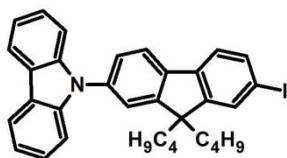
Jako fazę ruchomą podczas chromatografii kolumnowej zastosowano heksan. Produkt otrzymano w postaci gęstego oleju barwy jasnożółtej z wydajnością 64% (24.3 g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.54 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.49-7.39 (m, 3H), 7.30-7.22 (m, 4H), 7.16-7.07 (m, 5H), 7.07-6.98 (m, 3H), 2.02-1.91 (m, 4H), 1.26-1.03 (m, 20H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.76-0.72 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 152.91, 151.77, 147.92, 147.56, 139.99, 135.09, 129.91, 129.20, 126.00, 123.92, 123.47, 122.64, 120.46, 120.41, 120.15, 119.13, 55.35, 40.14, 31.81, 29.93, 29.26, 29.23, 23.80, 22.63, 14.10. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{BrN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 635.3119; znaleziono 635.3127. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [306].

4.5.2. Synteza pochodnych fluorenu i karbazolu z motywem N-karbazylowym – reakcja kondensacji Ullmanna (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [260])

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler umieszczono 0.05 mola alkilowanej pochodnej 2,7-dijodofluorenu (**9** lub **10**) lub alkilowanej dihalogenowej pochodnej karbazolu (**15**, **16** lub **17**). Następnie dodano 1,10-fenantrolinę (1.34 g, 7.4 mmol), karbazol (10 g, 0.06 mola), węglan potasu (11 g, 0.08 mola) oraz 20 ml bezwodnego DMF. Otrzymaną zawiesinę nasycano intensywnie argonem przez okres 30 minut, po czym dodano – w jednej porcji – jodek miedzi(I) (708 mg, 3.72 mmol) i kolbę wraz z zawartością natychmiast umieszczono w łaźni olejowej. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, doprowadzając do silnego przegrzewania (180 °C) przez okres 24 godzin (lub w przypadku zastosowania do reakcji pochodnej **17** – przez okres 72 godzin) w warunkach beztlenowych tj. w stałym przepływie gazu obojętnego – argonu. Po upływie zadanego czasu, zawartość kolby ochłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono do rozdzielacza i poddano

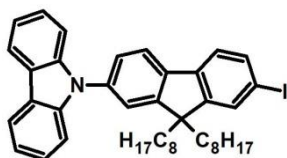
dwukrotnej ekstrakcji w układzie chlorek metylenu : woda. Warstwę wodną odrzucono, natomiast połączone frakcje organiczne osuszono przy pomocy bezwodnego MgSO_4 , a następnie po odsączeniu środka suszącego odparowano do sucha za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako eluent mieszaninę heksan/chlorek metylenu w określonych proporcjach objętościowych. W oparciu o przedstawioną procedurę otrzymano dwie pochodne fluorenu (**20,21**) oraz trzy pochodne karbazolu (**22-24**) zawierające motyw N-karbazylowy, dla których postać, wydajność, eluent zastosowany podczas oczyszczania, temperaturę topnienia a także charakterystykę spektroskopową, tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS przedstawiono poniżej.

2-jodo-7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dibutylofluoren (**20**)



Jako eluent podczas oczyszczania techniką chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 57% (16.2 g). **Temp. Topnienia:** 154 °C. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.75-7.70 (m, 2H), 7.56-7.52 (m, 3H), 7.43 (d, $J = 3.7$ Hz, 4H), 7.33-7.29 (m, 2H), 2.06-1.90 (m, 4H), 1.22-1.06 (m, 4H), 0.82-0.67 (m, 10H). **^{13}C NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ 153.43, 152.06, 140.98, 140.01, 139.37, 137.02, 136.19, 132.24, 125.99, 125.90, 123.47, 121.73, 121.62, 121.03, 120.45, 120.01, 109.77, 93.02, 55.58, 39.95, 26.11, 23.00, 13.87. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NI}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 569.1579; znaleziono 569.1567. Związek **20** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

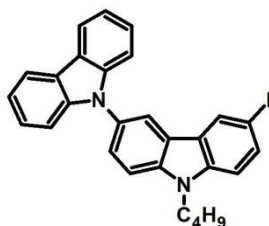
2-jodo-7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dioktylofluoren (**21**)



Podczas chromatografii kolumnowej jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci gęstego jasnożółtego oleju z wydajnością 52% (17.7 g). **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.17 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.74-7.69 (m, 2H), 7.56-7.49 (m, 3H), 7.44-7.39 (m,

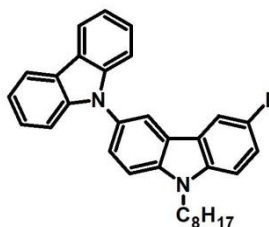
4H), 7.34-7.28 (m, 2H), 2.03-1.88 (m, 4H), 1.31-1.02 (m, 20H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.77-0.70 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 153.44, 152.05, 141.00, 140.03, 139.34, 137.02, 136.19, 132.24, 126.01, 125.95, 123.47, 121.71, 121.62, 121.03, 120.45, 120.06, 109.78, 93.02, 55.54, 40.09, 31.70, 29.86, 29.19, 29.15, 23.61, 22.66, 14.11. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{IN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 681.2832; znaleziono 681.2825. Związek **21** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

3-jodo-N-butylo-6,9'-bikarbazol (**22**)



Podczas oczyszczania techniką chromatografii kolumnowej jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 \rightarrow 5:3 v/v). Produkt otrzymano w postaci kremowego ciała stałego z wydajnością 63% (16.2 g). **Temp. Topnienia:** 177 °C. ^1H NMR (400 MHz, acetone-d_6): δ 8.63 (s, 1H), 8.42 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.80 (dd, $J_1 = 8.7$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H), 7.66 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.43-7.36 (m, 4H), 7.30-7.26 (m, 2H), 4.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.98-1.90 (m, 2H), 1.52-1.43 (m, 2H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 141.89, 140.29, 139.51, 134.56, 129.53, 129.42, 125.94, 125.61, 125.00, 123.20, 122.51, 120.35, 119.72, 119.66, 111.16, 109.97, 109.84, 81.67, 43.26, 31.19, 20.64, 13.97. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{IN}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 514.0906; znaleziono 514.0906. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [307].

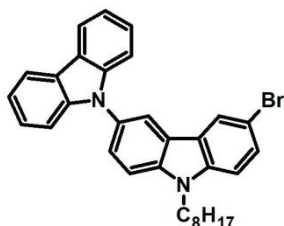
3-jodo-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**23**)



Oczyszczając związek za pomocą chromatografii kolumnowej jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v), uzyskując produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 60% (16.9 g). **Temp. topnienia:** 129 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.37 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.21-8.15 (m, 3H), 7.76 (dd, $J_1 = 8.6$

Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 1H), 7.65-7.55 (m, 2H), 7.45-7.34 (m, 4H), 7.33-7.26 (m, 3H), 4.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.03-1.86 (m, 2H), 1.47-1.18 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 141.90, 140.29, 139.50, 134.57, 129.55, 129.42, 125.94, 125.68, 125.04, 123.21, 122.50, 120.38, 119.72, 119.66, 111.16, 109.97, 109.84, 81.67, 43.26, 31.78, 29.30, 29.11, 28.82, 27.21, 22.60, 14.01. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{IN}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 570.1532; znaleziono 570.1534. Związek **23** nieopisany w literaturze.

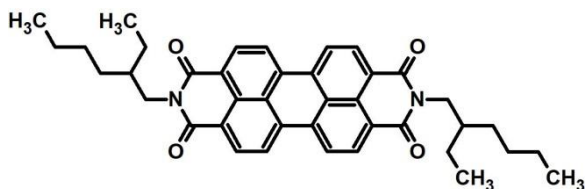
3-bromo-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**24**)



Podczas chromatografii kolumnowej zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v) otrzymując produkt w postaci białego ciała stałego z wydajnością 39% (10.4 g). **Temp. Topnienia:** ~140-143 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.23-8.14 (m, 4H), 7.66-7.55 (m, 3H), 7.45-7.27 (m, 7H), 4.37 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.05-1.85 (m, 2H), 1.49-1.20 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 141.7, 139.2, 138.1, 136.0, 130.3, 127.1, 125.9, 124.9, 123.8, 122.0, 121.6, 121.4, 120.6, 120.2, 114.2, 113.8, 110.6, 107.1, 31.6, 29.1, 29.0, 28.7, 28.0, 27.6, 22.9, 14.1. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 546.4949; znaleziono 546.4951. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [308].

4.6. Reakcja imidyzacji dibezwodnika kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego

N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (PDI) (**25**) [262]

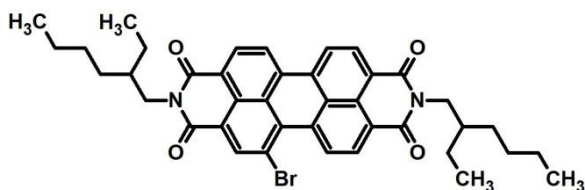


W kolbie jednoszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler umieszczono handlowo dostępny dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (3.82 g, 10 mmol), 2-etyloheksyloaminę (12.9 g, 0.1 mola) oraz 100 ml bezwodnego DMF. Uzyskaną zawiesinę nasycano intensywnie argonem przez okres 15 minut, po czym ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8 godzin. Po tym czasie ochłodzoną do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną

przeniesiono do 2L kolby, dodano 1 litr 1M HCl i mieszano przez 24 godziny. Po upływie zadanego czasu, utworzony ciemnoczerwony osad odsączono na lejku ze spiekem pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną (5×200 ml), etanolem (2×100 ml) oraz eterem dietylowym (2×100 ml). Po wysuszeniu na powietrzu, uzyskano produkt z wydajnością 83% (4.97 g) w postaci ceglastoczerwonego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.55 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 4.14 (qd, $J_1 = 12.9$ Hz, $J_2 = 7.3$ Hz, 4H), 2.07-1.88 (m, 2H), 1.50-1.24 (m, 16H), 0.93 (dt, $J_1 = 24.4$ Hz, $J_2 = 7.2$ Hz, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 163.63, 134.33, 131.29, 129.26, 126.21, 123.25, 122.95, 44.35, 37.98, 30.79, 28.73, 24.10, 23.10, 14.11, 10.65. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 615.3223; znaleziono 615.3204. Powyższe dane $^1\text{H NMR}$ zgodne z literaturowymi [262].

4.7. Reakcje bromowania antracenu, perylenu, PDI i ich pochodnych z N-donorowymi motywami N,N-di(alkiloarylo)aminowymi

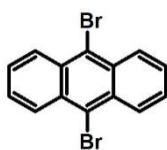
1-bromo-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**26**) (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [263])



W kolbie jednoszyjnej o pojemności 250 ml, osłoniętej od światła za pomocą folii aluminiowej, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz wkraplacz umieszczono **25** (2 g, 3.2 mmol) w 150 ml bezwodnego chlorku metylenu. Po okresie 20 minut intensywnego mieszania, do otrzymanej zawiesiny wkroplono w czasie 10 minut brom (13.1 ml, 40.9 g, 0.256 mola, 80 eq). Uzyskany roztwór mieszano przez okres 96 godzin w temperaturze pokojowej (co 12 godzin monitorując za pomocą techniki TLC stopień przereagowania substratu oraz ilość powstających ubocznie regioizomerów 1,6- oraz 1,7- dibromowania). Po tym czasie mieszaninę przeniesiono do rozdzielacza i wytrząsano kilkakrotnie z nasyconym wodnym roztworem Na_2SO_3 celem neutralizacji nadmiaru zastosowanego bromu. Warstwę wodną odrzucono, natomiast warstwę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego MgSO_4 , a następnie odparowano do sucha za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego oraz chloroformu jako eluenta. Otrzymano produkt z wydajnością 41% (925 mg), mający postać czerwonego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,

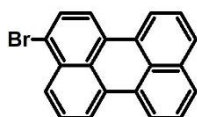
CDCl₃): δ 9.81 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.72 (dd, J_1 = 8.1 Hz, J_2 = 2.0 Hz, 3H), 8.62 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.28-4.07 (m, 4H), 2.10-1.88 (m, 2H), 1.50-1.26 (m, 16H), 1.06-0.85 (m, 12H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 163.75, 163.44, 163.35, 162.56, 139.08, 133.80, 133.48, 133.45, 133.43, 133.40, 130.96, 130.50, 128.68, 128.57, 128.04, 127.83, 126.87, 123.69, 123.51, 123.36, 123.04, 122.92, 122.64, 120.95, 44.44, 44.37, 37.98, 37.95, 30.78, 30.76, 28.71, 28.70, 24.08, 23.09, 23.06, 14.10, 10.65, 10.62. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₄₀H₄₁BrN₂O₂ [M+H]⁺ 693.2381; znaleziono 693.2384. Powyższe dane spektroskopowe (¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [263].

9,10-dibromoantracen (**27**) [264]



W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler, rurkę szklaną połączoną za pomocą węża laboratoryjnego z płuczką wypełnioną w $\frac{3}{4}$ objętości wodą destylowaną oraz wkraplacz rozpuszczono handlowo dostępny antracen (5 g, 0.028 mola) w 100 ml bezwodnego CHCl₃. Do otrzymanego roztworu wkraplano brom (2.9 ml, 9.04 g, 0.056 mola) w 50 ml CHCl₃ w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawiono intensywnie mieszaną na okres 4 godzin w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu. Po upływie zadanego czasu chloroform usunięto poprzez oddestylowanie w temperaturze pokojowej pod obniżonym ciśnieniem z wykorzystaniem szklanej pompki wodnej. Uzyskaną pozostałość zebrano i przekrystalizowano dwukrotnie z chlorku metylenu (2 \times 50 ml). Produkt otrzymano z wydajnością 92% (8.6 g) w postaci intensywnie żółtego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 220-222 °C (dekompozycja). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.58 (dd, J_1 = 6.8 Hz, J_2 = 3.2 Hz, 4H), 7.63 (dd, J_1 = 6.8 Hz, J_2 = 3.2 Hz, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 131.07, 128.29, 127.45, 123.54. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [264].

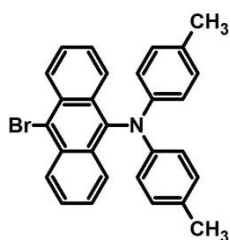
3-bromoperylen (**28**) [265]



W kolbie jednoszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler do prowadzenia reakcji w atmosferze argonu rozpuszczono handlowo dostępny perylen (1.0 g, 3.9 mmol) w 200 ml bezwodnego DMF. Uzyskany roztwór nasycano

intensywnie argonem przez okres 15 minut, po czym (w jednej porcji) dodano NBS (694 mg, 3.9 mmol). Uzyskaną mieszaninę pozostawiono mieszaną (w atmosferze argonu) na okres 24 godzin. Po tym czasie do kolby dodano 200 ml wody destylowanej i układ reakcyjny pozostawiono (intensywnie mieszany) na okres 1 godziny. Wytrącony osad barwy żółtej odsączono na lejku ze spiekim pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto dwukrotnie wodą destylowaną (2×50 ml). Surowy produkt przekrystalizowano z heksanu (3×100 ml), po czym suszono próżniowo przez 2 godziny w temperaturze 60 °C. Uzyskano produkt z wydajnością 79% (1.0 g), mający postać żółtego ciała stałego o czystości 92% w którym zanieczyszczenie stanowi nieprzereagowany perylen (stopień czystości określony na podstawie analizy widma ^1H NMR). Perylen obecny w produkcie nie przeszkadzał w realizacji kolejnych etapów syntez; był usuwany w procesie chromatografii kolumnowej finalnych produktów. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.27-8.14 (m, 3H), 8.09 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 0.6$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.79-7.74 (m, 1H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.62-7.56 (m, 1H), 7.53-7.44 (m, 2H). Powyższe dane ^1H NMR zgodne z literaturowymi [265].

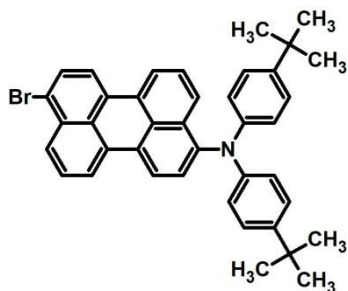
N,N-di(p-metylofenylo)-N-(9-bromoantracen-10-ylo)amina (**29**) [266]



W kolbie jednoszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler rozpuszczono wcześniej otrzymaną pochodną **31** (4 g, 0.01 mola) w 60 ml mieszaniny DMF oraz CHCl_3 (1:3 v/v). Uzyskany roztwór nasycano argonem przez okres 15 minut, po czym dodano NBS (2.28 g, 12.8 mmol). Mieszaninę reakcyjną pozostawiono (intensywnie mieszaną) w miejscu odizolowanym od bezpośredniego nasłonecznienia na okres 6 godzin. Po tym czasie do kolby wlewo 100 ml wody destylowanej i uzyskany roztwór mieszano przez około 20 minut. Następnie, zawartość kolby przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie woda : chlorek metylenu. Warstwę wodną odrzucono, z kolei warstwę organiczną osuszono przy pomocy bezwodnego MgSO_4 a następnie odparowano lotne frakcje z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej z zastosowaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego, natomiast jako fazy ruchomej mieszaniny heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 10:3 v/v). Otrzymano produkt w postaci

pomarańczowego ciała stałego z wydajnością 76% (3.7 g). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.62 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J*₁ = 8.2 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 2H), 7.44 (dd, *J*₁ = 8.1 Hz, *J*₂ = 7.2 Hz, 2H), 7.05-6.89 (m, 8H), 2.25 (s, 6H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 145.40, 138.24, 131.72, 131.60, 130.55, 129.83, 128.45, 127.30, 126.95, 125.01, 122.34, 120.12, 20.67. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₈H₂₂BrN [M+H]⁺ 451.0925; znaleziono 451.0936. Powyższe dane spektroskopowe (¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [266].

N,N-di(*p*-*tert*-butylofenylo)-N-(3-bromoperylen-9-ylo)amina (**30**) [267]

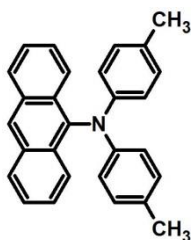


W kolbie jednoszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler służący do stałego, równomiernego przepływu argonu przez układ reakcyjny, umieszczono pochodną **32** (2 g, 3.7 mmol) w 80 ml bezwodnego THF. Otrzymany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 10 minut, po czym kolbę osłonięto folią aluminiową (celem uniknięcia bezpośredniego naświetlania) i dodano (w jednej porcji) NBS (658 mg, 3.7 mmol, 1 eq). Roztwór mieszano intensywnie przez 20 godzin (monitorując postęp reakcji za pomocą techniki TLC). Po tym czasie, do kolby dodano 40 ml wody i zawartość mieszano przez dodatkowe 2 godziny. Następnie mieszaninę poreakcyjną przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono dwukrotną ekstrakcję w układzie woda : chlorek metylenu. Warstwę wodną odrzucono, z kolei warstwę organiczną osuszono przy pomocy bezwodnego MgSO₄ a następnie odparowano z niej lotne frakcje z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako eluent mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 10:3 v/v). Otrzymano produkt w postaci ciemnopomarańczowego ciała stałego z wydajnością 61% (1.37 g). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.24-8.11 (m, 3H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.57 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.40-7.28 (m, 2H), 7.25-7.17 (m, 4H), 7.03-6.96 (m, 4H), 1.29 (s, 18H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 155.4, 145.78, 143.71, 134.74, 132.48, 131.73, 131.30, 131.17, 130.40, 129.15, 128.52, 127.86, 127.72, 127.57, 126.81, 126.67, 126.55, 125.88, 124.45, 121.26, 120.96, 120.56, 120.28, 120.08,

34.19, 31.44. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{40}H_{36}BrN$ $[M+H]^+$ 609.2031; znaleziono 609.2026. Związek **30** nieopisany w literaturze.

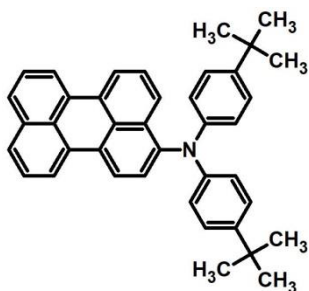
4.8. Synteza pochodnych antracenu oraz perylenu z motywami N,N-di(alkiloarylo)aminowymi – aminowanie Buchwalda-Hartwiga

N,N-di(p-metylofenylo)-N-(antracen-9-ylo)amina (**31**) [266]



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler do prowadzenia reakcji w warunkach stałego, równomiernego przepływu argonu, rozpuszczono handlowo dostępny 9-bromoantracen (6 g, 0.023 mola) oraz N,N-di(p-metylofenylo)aminę (5.5 g, 0.028 mola) w 70 ml bezwodnego *o*-ksylenu. Uzyskany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut, po czym do kolby reakcyjnej dodano układ katalityczny: $[Pd(OAc)_2]$ (52 mg, 0.23 mmol) i tri(*tert*-butylo)fosfinę (96 mg, 0.47 mmol) oraz *tert*-butanolan sodu (4.3 g, 45 mmol). Kolbę umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 120 °C przez okres 15 godzin, monitorując za pomocą techniki TLC stopień przereagowania 9-bromoantracenu. Po tym czasie, mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie woda : octan etylu. Fazę wodą odrzucono, natomiast fazę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego $MgSO_4$ a następnie po odsączeniu środka suszącego odparowano lotne frakcje przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego, natomiast jako fazy ruchomej heksanu. Otrzymano z wydajnością 82% (7.15 g) produkt reakcji w postaci neonowo żółtego ciała stałego. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.48 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.47-7.33 (m, 4H), 6.95 (m, 8H), 2.23 (s, 6H). **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ 145.62, 137.65, 132.87, 130.81, 130.23, 129.75, 128.88, 126.60, 125.47, 124.53, 120.10, 20.66. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{28}H_{23}N$ $[M+H]^+$ 373.1830; znaleziono 373.1825. Powyższe dane spektroskopowe (1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [266].

N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(perylen-3-ylo)amina (**32**) [267]



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler służący do przepływu argonu przez kolbę reakcyjną, umieszczono pochodną **28** (4 g, 0.012 mola) oraz N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)aminę (3.71 g, 0.013 mola, 1.1 eq) w 80 ml osuszonego toluenu. Roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 30 minut, po czym dodano układ katalityczny: [Pd(OAc)₂] (27 mg, 0.12 mmol) i tri(*tert*-butylo)fosfinę (49 mg, 0.24 mmol). Uzyskaną zawiesinę ponownie nasycano argonem przez okres 15 minut, a następnie w jednej porcji dodano *tert*-butanolan sodu (1.73 g, 0.018 mola). Kolbę umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 110 °C przez okres 36 godzin, monitorując co kilka godzin przebieg reakcji za pomocą techniki TLC. Po tym czasie, roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono do rozdzielacza i przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie woda : octan etylu (3 × 40 ml). Fazę wodą odrzucono, z kolei fazę organiczną osuszono za pomocą bezwodnego MgSO₄ a następnie po odsączeniu środka suszącego odparowano lotne frakcje przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego, natomiast jako fazy ruchomej mieszaniny heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:2 v/v). Otrzymano z wydajnością 57% (3.6 g) produkt reakcji w postaci żółtego ciała stałego. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.23-8.15 (m, 4H), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.71-7.64 (m, 2H), 7.48 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.40-7.29 (m, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 1.29 (s, 18H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 145.78, 144.38, 143.70, 134.74, 132.44, 131.73, 131.31, 131.17, 130.41, 129.14, 128.54, 127.86, 127.72, 127.57, 126.82, 126.65, 126.56, 125.91, 124.45, 121.36, 120.96, 120.56, 120.28, 120.07, 34.20, 31.48. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₀H₃₇N [M+H]⁺ 531.2926; znaleziono 531.2936. Związek **32** nieopisany w literaturze.

4.9. Synteza etynyloarenów oraz etynyloheteroarenów w oparciu o krzyżową reakcję sprzęgania Sonogashiry z udziałem trimetylosililoacetyleny

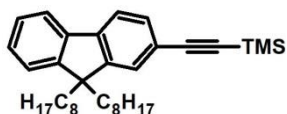
W niniejszym podrozdziale opisano syntezę etynylowych pochodnych fluoreny, karbazolu, antracenu, perylenu a także ich wzajemnych połączeń (zaprojektowanych pod kątem przewidywanych właściwości optycznych), stanowiących substraty w reakcjach prowadzących do luminescencyjnych układów docelowych. Część z otrzymanych etynylowych pochodnych (głównie antracenu oraz perylenu), zsyntezowano a następnie wykorzystano do dalszych reakcji w formie zabezpieczonej za pomocą grupy SiMe_3 (TMS) z powodu ich niestabilności. W formie niezabezpieczonej grupą TMS ulegają one bowiem natychmiastowemu rozkładowi lub dalszym przemianom (dimeryzacji, polimeryzacji). Związki te poddawano reakcji desililowania (usuwania grupy TMS) *in-situ* podczas dalszych syntez.

4.9.1. Synteza zabezpieczonych grupą TMS etynylowych pochodnych arenów i heteroarenów w oparciu o reakcję sprzęgania Sonogashiry [268-270]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną, gumowe septum oraz bubbler zapewniający stały i równomierny przepływ gazu obojętnego podczas syntezy, umieszczono 6 mmoli odpowiedniego halogeno- arenu lub heteroarenu w 60 ml odpowiedniego do reakcji medium (bezwodna trietyloamina lub mieszanina trietyloaminy z innym rozpuszczalnikiem). Uzyskany roztwór mieszano intensywnie i nasycano argonem przez okres 15 minut, po czym do kolby wprowadzono w strumieniu argonu układ katalityczny: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (8% -mol na utworzenie jednego wiązania C-C) i CuI (8% -mol na utworzenie jednego wiązania C-C). Układ reakcyjny nasycano argonem przez kolejne 15 minut, a następnie do kolby wstrzyknięto poprzez septum trimetylosililoacetylen (1.2 eq na utworzenie jednego wiązania C-C) lub w przypadku syntezy związków **44** oraz **45** roztwór odpowiedniej wcześniej otrzymanej etynyłowej pochodnej (**44**; 9-etynyloantracen, **45**; 2-etynylo-9,9-dioctylofluoren) w 10 ml trietyloaminy. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną ogrzewano za pomocą łaźni olejowej do pożądanej temperatury pod stałym przepływem argonu, przez ustalony okres czasu (monitorowano postęp reakcji za pomocą techniki TLC). Następnie, mieszaninę poreakcyjną przesączono grawitacyjnie na sączku karbowanym, przemyto trietyloaminą (2×10 ml), chlorkiem metylenu (10 ml) a uzyskany przesącz zatężono z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę

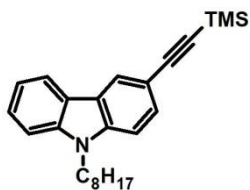
stacjonarną żel krzemionkowy, zaś jako fazę ruchomą heksan lub mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu w odpowiednich stosunkach objętościowych (wyjątek: produkt **36** – dla którego fazę ruchomą stanowił *n*-pentan). W przedstawiony sposób otrzymano trzynaście etynyłowych pochodnych zabezpieczonych grupą TMS (**33-45**), których postać, wydajność, temperaturę topnienia (dla związków nieprzebadanych techniką DSC), charakterystykę spektroskopową ^1H , ^{13}C NMR oraz warunki prowadzenia syntezy (temperaturę, czas, rozpuszczalnik) a także eluent wykorzystany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

2-(trimetylosililoetynylo)-9,9-dioktylofluoren (**33**)



Do reakcji użyto pochodną **8** (3.1 g). Jako rozpuszczalnik zastosowano bezwodną trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C, przez okres 20 godzin. Podczas chromatograficznego oczyszczania jako eluent zastosowano heksan. Produkt otrzymano w postaci ciemnożółtego gęstego oleju z wydajnością 78% (2.26 g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.69-7.65 (m, 1H), 7.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.47-7.41 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 3H), 2.00-1.86 (m, 4H), 1.28-0.97 (m, 20H), 0.82 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.67-0.48 (m, 4H), 0.28 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, aceton- d_6): δ 150.85, 150.67, 141.90, 140.35, 130.96, 127.77, 127.05, 126.04, 122.90, 121.49, 120.15, 119.72, 106.18, 93.35, 55.08, 39.94, 31.61, 29.68, 29.05, 29.00, 23.58, 22.38, 13.49, 0.72. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [273].

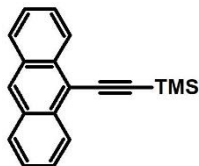
3-(trimetylosililoetynylo)-N-oktylokarbazol (**34**)



Do reakcji użyto pochodną **14** (2.4 g). Jako rozpuszczalnik zastosowano bezwodną trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C, przez okres 24 godzin. W chromatograficznej procedurze oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano w postaci ciemnobrązowego, gęstego oleju z wydajnością 73% (1.6 g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.25 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H), 7.51-7.44 (m, 1H), 7.40 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.26-7.21 (m, 1H), 4.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.93-1.79

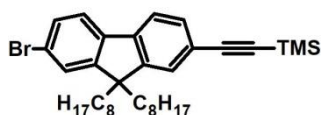
(m, 2H), 1.44-1.18 (m, 10H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.30 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 140.85, 140.27, 129.65, 126.12, 124.57, 122.74, 122.54, 120.53, 119.39, 113.14, 108.96, 108.60, 106.90, 91.66, 43.17, 31.85, 29.40, 29.23, 28.98, 27.32, 22.68, 14.15, 0.32. Związek **34** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

9-(trimetylosililoetynylo)antracen (**35**)



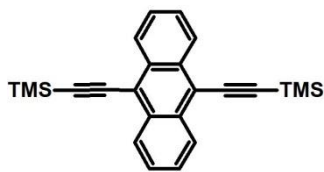
Do reakcji wykorzystano handlowo dostępny 9-bromoantracen (1.5 g). Jako rozpuszczalnik do syntezy zastosowano mieszaninę toluenu (50 ml) z trietyloaminą (10 ml). Syntezę prowadzono w temperaturze 100 °C, przez okres 24 godzin. Do chromatografii kolumnowej jako eluent zastosowano heksan. Produkt otrzymano z wydajnością 78% (1.1 g) w postaci czerwonego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 81 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.57-8.53 (m, 2H), 8.42 (s, 1H), 8.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.61-7.55 (m, 2H), 7.53-7.47 (m, 2H), 0.42 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 133.04, 131.17, 128.78, 128.05, 126.88, 126.82, 125.73, 117.23, 106.29, 101.88, 0.50. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [309].

2-bromo-7-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-9,9-dioktylofluoren (**36**)



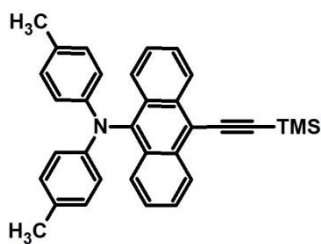
Do reakcji wykorzystano pochodną **12** (3.3 g). Jako rozpuszczalnik użyto bezwodną trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 35 °C, przez okres 36 godzin. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano *n*-pentan. Produkt otrzymano z wydajnością 43% (1.4 g) w postaci jasnożółtego, gęstego oleju. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.60 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.57-7.53 (m, 1H), 7.49-7.45 (m, 3H), 7.43-7.42 (m, 1H), 1.99-1.89 (m, 4H), 1.30-1.01 (m, 20H), 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.64-0.51 (m, 4H), 0.31 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 153.27, 150.25, 140.51, 139.42, 131.29, 130.08, 126.25, 126.19, 121.79, 121.59, 121.36, 119.56, 106.00, 94.24, 55.48, 40.24, 31.77, 29.91, 29.19, 29.16, 23.61, 22.59, 14.07, 0.04. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [310].

9,10-bis(trimetylosililoetynylo)antracen (**37**)



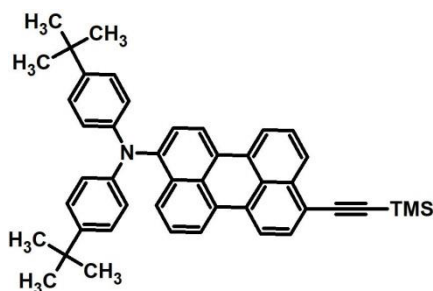
Do reakcji użyto pochodną **27** (2 g). Jako rozpuszczalnik podczas syntezy zastosowano mieszaninę THF (50 ml) z trietyloaminą (10 ml). Syntezę prowadzono w temperaturze 60 °C, przez okres 24 godzin. W procedurze oczyszczania chromatograficznego jako eluent zastosowano heksan. Produkt otrzymano z wydajnością 84% (1.85 g) w postaci ciemnoczerwonego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 230-233 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.57 (dd, $J_1 = 6.7$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz, 4H), 7.61 (dd, $J_1 = 6.7$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz, 4H), 0.43 (s, 18H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 132.27, 127.21, 126.86, 118.46, 108.19, 101.51, 0.21. Powyższe dane (Temp. Topnienia, ¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [311].

N,N-di(p-metylofenylo)-N-(9-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)antracen-10-ylo)amina (**38**)



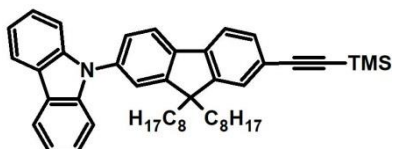
Do reakcji użyto pochodną **29** (2.7 g). Podczas reakcji jako rozpuszczalnik zastosowano trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 20 godzin. Podczas oczyszczania zastosowano jako eluent mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 90% (2.5 g) w postaci brązowego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 148 °C (dekompozycja). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.64 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.56 (ddd, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 6.6$, $J_3 = 1.1$ Hz, 2H), 7.41 (ddd, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 6.6$, $J_3 = 1.1$ Hz, 2H), 7.00-6.91 (m, 8H), 2.25 (s, 6H), 0.46 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 145.57, 138.96, 134.19, 130.53, 130.43, 129.82, 127.49, 126.86, 126.76, 124.99, 120.22, 117.28, 107.05, 101.65, 20.68, 0.34. Powyższe dane (¹H, ¹³C NMR) zgodne z literaturowymi [312].

N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(3-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)perylen-9-ylo)amina (**39**)



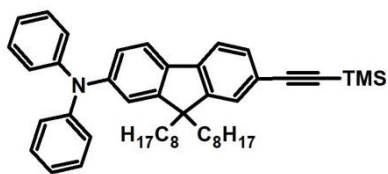
Do reakcji użyto pochodną **30** (3.6 g). Podczas reakcji jako rozpuszczalnik zastosowano bezwodną trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 36 godzin. Surowy produkt oczyszczano chromatograficznie stosując jako eluent mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 55% (2.1 g) w postaci pomarańczowego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 221-223 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.15-8.04 (m, 4H), 7.95 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.30-7.19 (m, 2H), 7.14-7.08 (m, 4H), 6.93-6.86 (m, 4H), 1.19 (s, 18H), 0.25 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 145.77, 144.56, 144.41, 134.80, 132.18, 131.93, 131.57, 131.51, 128.40, 127.85, 127.57, 127.37, 126.87, 126.55, 126.17, 125.93, 124.73, 121.76, 121.52, 120.93, 120.73, 120.22, 119.67, 119.28, 103.63, 100.57, 34.20, 31.46, 0.18. Związek **39** nieopisany w literaturze.

2-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dioctylofluoren (**40**)



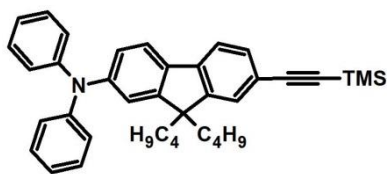
Do reakcji użyto pochodną **21** (4.1 g). Podczas reakcji jako rozpuszczalnik zastosowano trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C, przez okres 24 godzin. Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano heksan. Produkt reakcji otrzymano z wydajnością 76% (2.9 g) w postaci bladożółtego, gęstego oleju. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.55-7.51 (m, 3H), 7.49 (s, 1H), 7.42 (d, *J* = 3.7 Hz, 4H), 7.31 (dt, *J*₁ = 8.0, *J*₂ = 4.1 Hz, 2H), 2.01-1.97 (m, 4H), 1.29-1.09 (m, 20H), 0.82 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.74-0.68 (m, 4H), 0.31 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.99, 150.96, 141.03, 140.82, 139.69, 136.86, 131.43, 126.40, 125.97, 125.88, 123.45, 121.82, 121.74, 121.22, 120.42, 119.97, 119.72, 109.78, 106.10, 94.32, 55.52, 40.30, 31.81, 30.00, 29.31, 29.25, 23.92, 22.62, 14.09, 0.10. Związek **40** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

N,N-difenylo-N-(2-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-9,9-dioctylofluoren-7-ylo)amina (**41**)



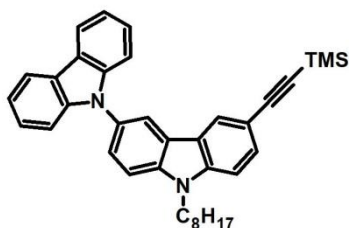
Do reakcji użyto pochodną **19** (3.8 g). Podczas reakcji jako rozpuszczalnik zastosowano trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 24 godzin. Jako eluent – podczas chromatograficznego oczyszczania – zastosowano heksan. Produkt reakcji otrzymano z wydajnością 71% (2.8 g) w postaci jasnożółtego ciała stałego. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.57-7.51 (m, 2H), 7.45 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.28-7.23 (m, 4H), 7.17-7.09 (m, 5H), 7.07-7.00 (m, 3H), 1.95-1.76 (m, 4H), 1.35-1.00 (m, 20H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.72-0.54 (m, 4H), 0.30 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.52, 150.52, 147.92, 147.63, 141.52, 135.45, 131.24, 129.19, 126.10, 123.96, 123.40, 122.66, 120.74, 120.36, 119.07, 118.86, 106.46, 93.61, 55.11, 40.22, 31.83, 29.98, 29.30, 29.25, 23.79, 22.63, 14.11, 0.11. Związek **41** nieopisany w literaturze.

N,N-difenylo-N-(2-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-9,9-dibutylofluoren-7-ylo)amina (**42**)



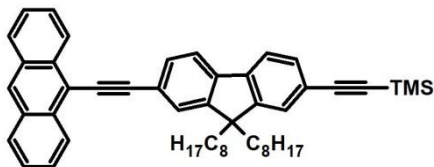
Do reakcji użyto pochodną **18** (3.1 g). Jako rozpuszczalnik podczas reakcji zastosowano bezwodną trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 24 godzin. Eluentem podczas chromatograficznego oczyszczania była mieszanina heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Otrzymano produkt reakcji z wydajnością 68% (2.1 g) w postaci żółtego ciała stałego. **Temp. Topnienia:** 86 °C. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.57-7.50 (m, 2H), 7.46-7.36 (m, 2H), 7.29-7.20 (m, 4H), 7.16-7.06 (m, 5H), 7.05-6.96 (m, 3H), 1.94-1.75 (m, 4H), 1.16-1.00 (m, 4H), 0.70 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.65-0.52 (m, 4H), 0.28 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.51, 150.50, 147.90, 147.67, 141.55, 135.39, 131.27, 129.22, 126.12, 124.00, 123.31, 122.71, 120.74, 120.34, 118.98, 118.88, 106.46, 93.66, 55.04, 40.00, 25.98, 23.02, 13.93, 0.13. Związek **42** nieopisany w literaturze.

3-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**43**)



Do reakcji użyto pochodną **24** (3.1 g). Jako rozpuszczalnik podczas syntezy zastosowano mieszaninę THF (50 ml) z trietyloaminą (10 ml). Syntezę prowadzono w temperaturze 60 °C, przez okres 36 godzin. Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 64% (2.1 g) w postaci jasnożółtego ciała stałego. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.23 (s, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.67-7.55 (m, 3H), 7.45-7.38 (m, 5H), 7.35-7.28 (m, 2H), 4.37 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.02-1.87 (m, 2H), 1.49-1.20 (m, 10H), 0.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H), 0.29 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 141.9, 141.0, 139.9, 130.4, 129.6, 126.0, 125.6, 124.9, 123.5, 123.3, 122.5, 120.4, 119.8, 119.6, 113.9, 110.1, 110.0, 109.1, 106.6, 92.3, 43.5, 31.9, 29.5, 29.3, 29.2, 27.4, 22.8, 14.3, 0.4. Związek **43** nieopisany w literaturze.

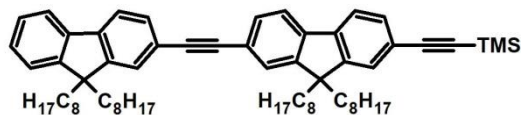
9-((7-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-9,9-dioktylofluoren-2-ylo)etynylo)antracen (**44**)



Do reakcji użyto pochodną **36** (3.3 g) oraz **35** (1.98 g, 1.2 eq). Zabezpieczoną grupą TMS pochodną **35** desililowano za pomocą 1M roztworu TBAF bezpośrednio przed reakcją i użyto bez wydzielania z uwagi na nietrwałość powstającego 9-etynyloantracenu. Jako rozpuszczalnik do syntezy zastosowano trietyloaminę. Syntezę prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 24 godzin. Podczas chromatograficznego oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:2 v/v). Produkt reakcji otrzymano z wydajnością 71% (2.8 g) w postaci pomarańczowego ciała stałego. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.48 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.82-7.74 (m, 2H), 7.73-7.62 (m, 4H), 7.60-7.47 (m, 4H), 2.13-1.97 (m, 4H), 1.31-1.03 (m, 20H), 0.83 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.74-0.54 (m, 4H), 0.33 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 151.37, 151.01, 140.95, 140.90, 132.65, 131.32, 131.28, 130.94, 128.76, 127.69, 126.86, 126.62, 126.31, 125.80, 125.74, 122.40, 121.84, 120.16, 119.87, 117.45, 106.15, 101.89,

94.34, 86.76, 55.39, 40.39, 31.80, 30.01, 29.26, 29.24, 23.72, 22.60, 14.07, 0.08. Związek **44** nieopisany w literaturze.

2-(trimetylosililoetynylo)-7-((9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-9,9-dioctylofluoren (**45**)



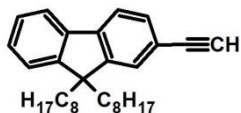
Do reakcji użyto pochodną **36** (3.3 g) oraz **46** (2.9 g, 1.2 eq). Syntezę prowadzono z zastosowaniem trietyloaminy jako rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono w temperaturze 80 °C, przez okres 24 godzin. Podczas oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci żółtego, woskowatego ciała stałego z wydajnością 86% (4.5 g). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.75-7.62 (m, 4H), 7.60-7.53 (m, 4H), 7.49 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.40-7.31 (m, 3H), 2.06-1.94 (m, 8H), 1.36-1.00 (m, 40H), 0.95-0.76 (m, 12H), 0.69-0.54 (m, 8H), 0.31 (s, 9H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 151.16, 151.04, 150.95, 150.82, 141.48, 141.00, 140.56, 140.48, 131.30, 130.73, 130.63, 127.54, 126.91, 126.27, 125.96, 125.94, 122.89, 122.26, 121.78, 121.52, 120.03, 120.01, 119.79, 119.68, 106.19, 94.25, 90.99, 90.42, 55.28, 55.18, 40.46, 31.83, 30.08, 30.05, 29.27, 23.76, 23.71, 22.63, 14.10, 0.09. Związek **45** nieopisany w literaturze.

4.9.2. Synteza etynyłowych pochodnych arenów i heteroarenów w oparciu o reakcję desililowania [273,274]

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler umieszczono 1.6 mmola etynyłowej pochodnej zabezpieczonej grupą TMS. Do kolby dodano następnie 90 ml mieszaniny metanolu z tetrahydrofuranem w stosunku objętościowym 2:1 (60 ml : 30 ml) oraz wodorotlenek sodu (256 mg, 6.4 mmol). Uzyskany roztwór mieszano intensywnie pod stałym, niewielkim przepływem argonu przez 8 godzin, w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawartość kolby przeniesiono do rozdzielacza, przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję w układzie woda : chlorek metylenu. Warstwę wodną odrzucono, z kolei uzyskaną warstwę organiczną osuszone za pomocą bezwodnego MgSO₄, a następnie odparowano z niej lotne frakcje z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego zawieszonego w eluencie stanowiącym mieszaninę heksanu z rozpuszczalnikiem o zwiększonej mocy elucji, dobranym do każdego produktu w odpowiednich stosunkach objętościowych. Według opisanej procedury

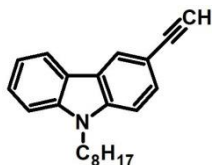
otrzymano osiem etynyłowych pochodnych, dla których postać, wydajność, eluent zastosowany podczas oczyszczania oraz charakterystykę spektroskopową (tj. ^1H , ^{13}C NMR) przedstawiono poniżej.

2-etynylo-9,9-dioctylofluoren (**46**)



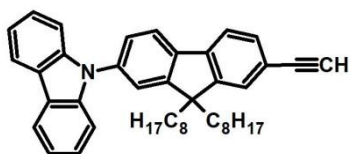
Do reakcji użyto pochodną **33** (779 mg). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci jasnożółtego, gęstego oleju z wydajnością 94% (623 mg). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.73-7.69 (m, 1H), 7.66 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 0.6$ Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.38-7.32 (m, 3H), 3.15 (s, 1H), 2.04-1.89 (m, 4H), 1.31-0.99 (m, 20H), 0.84 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.71-0.56 (m, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 151.06, 150.73, 141.94, 140.27, 131.11, 127.64, 126.89, 126.53, 122.92, 120.17, 120.07, 119.55, 84.77, 76.89, 55.12, 40.30, 31.78, 30.00, 29.87, 29.21, 23.70, 22.60, 14.07. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [273].

3-etynylo-N-oktylokarbazol (**47**)



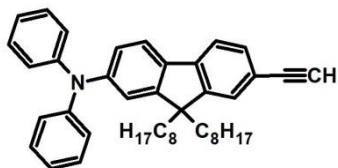
Do reakcji użyto pochodną **34** (601 mg). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chloroform (5:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci jasnobrażowego gęstego oleju z wydajnością 90% (437 mg). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (s, 1H), 8.10 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.55-7.49 (m, 1H), 7.45-7.41 (m, 1H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.31-7.27 (m, 1H), 4.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.10 (s, 1H), 1.98-1.81 (m, 2H), 1.44-1.20 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 140.85, 140.35, 129.62, 126.19, 124.68, 122.77, 122.40, 120.53, 119.40, 111.98, 108.97, 108.69, 85.18, 75.12, 43.20, 31.82, 29.38, 29.20, 28.96, 27.31, 22.64, 14.11. Związek **47** nieopisany w literaturze.

2-etynylo-7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dioktylfluoren (48)



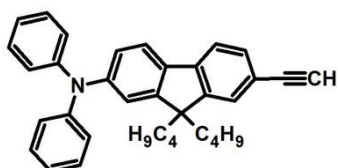
Do reakcji użyto pochodną **40** (1 g). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci żółtego gęstego oleju z wydajnością 88% (816 mg). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.56-7.53 (m, 4H), 7.43 (d, $J = 3.5$ Hz, 4H), 7.33-7.29 (m, 2H), 3.18 (s, 1H), 2.07-1.93 (m, 4H), 1.33-1.03 (m, 20H), 0.82 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.77-0.69 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 153.00, 151.06, 141.09, 141.02, 139.55, 136.97, 131.43, 126.67, 125.98, 125.91, 123.47, 121.84, 121.28, 120.68, 120.43, 119.98, 119.82, 109.78, 84.59, 77.36, 55.51, 40.24, 31.80, 29.99, 29.30, 29.24, 23.95, 22.62, 14.09. Związek **48** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

N,N-difenylo-N-(2-etynylo-9,9-dioktylfluoren-7-ylo)amina (49)



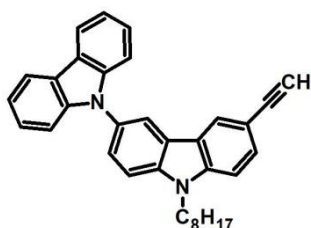
Do reakcji użyto pochodną **41** (1 g). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci jasnożółtego gęstego oleju z wydajnością 82% (763 mg). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.54 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.6$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.25-7.22 (m, 4H), 7.14-7.07 (m, 5H), 7.05-6.98 (m, 3H), 3.12 (s, 1H), 1.93-1.74 (m, 4H), 1.32-0.95 (m, 20H), 0.84 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.71-0.55 (m, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 152.50, 150.53, 147.90, 147.80, 141.82, 135.25, 131.29, 129.27, 126.41, 124.09, 123.28, 122.78, 120.80, 119.33, 118.99, 118.91, 84.96, 76.83, 55.05, 40.31, 31.76, 30.02, 29.22, 23.77, 22.62, 22.34, 14.08. Związek **49** nieopisany w literaturze.

N,N-difenylo-N-(2-etynylo-9,9-dibutylofluoren-7-ylo)amina (50)



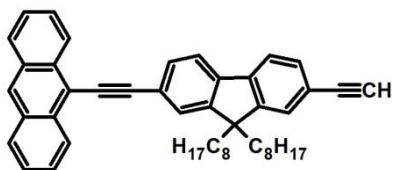
Do reakcji użyto pochodną **42** (867 mg). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 86% (646 mg). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.58-7.52 (m, 2H), 7.49-7.40 (m, 2H), 7.29-7.22 (m, 4H), 7.17-7.08 (m, 5H), 7.06-6.98 (m, 3H), 3.13 (s, 1H), 1.96-1.74 (m, 4H), 1.17-1.00 (m, 4H), 0.71 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.67-0.57 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.53, 150.62, 147.91, 147.79, 141.82, 135.25, 131.28, 129.25, 126.40, 124.08, 123.28, 122.78, 120.81, 119.32, 118.98, 118.94, 84.93, 76.83, 55.04, 39.95, 26.02, 23.02, 13.93. Związek **50** nieopisany w literaturze.

3-etynylo-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**51**)



Do reakcji użyto pochodną **43** (865 mg). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/octan etylu (10:1 → 10:3 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 83% (622 mg). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.23 (s, 2H), 8.19 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.69-7.56 (m, 3H), 7.43-7.38 (m, 5H), 7.34-7.28 (m, 2H), 4.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.07 (s, 1H), 1.98-1.92 (m, 2H), 1.44-1.29 (m, 10H), 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 141.9, 141.0, 139.9, 130.3, 129.5, 125.9, 125.7, 125.0, 123.4, 123.2, 122.4, 120.3, 119.7, 119.7, 112.6, 110.0, 109.8, 109.1, 84.8, 75.5, 43.5, 31.8, 29.4, 29.2, 29.1, 27.4, 22.7, 14.1. Związek **51** nieopisany w literaturze.

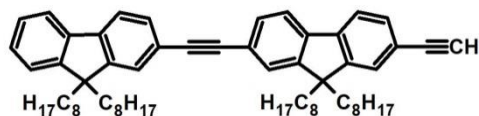
9-((2-etynylo-9,9-dioctylofluoren-7-ylo)etynylo)antracen (**52**)



Do reakcji użyto pochodną **44** (1.1 g). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:2 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci pomarańczowego, woskowatego ciała stałego z wydajnością 73% (718 mg). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.46 (s, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.80-7.73 (m, 2H), 7.72-7.60 (m, 4H), 7.57-7.48 (m, 4H), 3.17 (s, 1H), 2.11-1.94 (m, 4H), 1.32-1.02 (m, 20H), 0.80 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.73-0.57 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 151.37,

151.00, 140.96, 140.72, 132.64, 131.32, 131.12, 130.94, 128.76, 127.70, 126.88, 126.71, 126.31, 125.80, 125.77, 122.38, 121.84, 120.12, 119.87, 118.45, 106.16, 101.89, 84.68, 77.30, 55.45, 40.39, 31.81, 30.03, 29.28, 29.26, 23.71, 22.60, 14.07. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [290].

2-etynylo-7-((9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-9,9-dioctylofluoren (**53**)



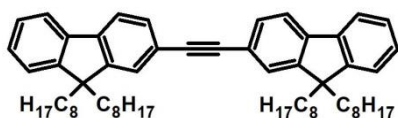
Do reakcji użyto pochodną **45** (1.4 g). Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). Produkt reakcji otrzymano w postaci żółtego gęstego oleju z wydajnością 89% (1.1 g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.75-7.45 (m, 10H), 7.40-7.31 (m, 3H), 3.18 (s, 1H), 2.09-1.89 (m, 8H), 1.32-0.99 (m, 40H), 0.93-0.78 (m, 12H), 0.73-0.52 (m, 8H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 151.15, 151.04, 150.82, 141.49, 141.26, 140.46, 140.42, 131.28, 130.74, 130.62, 130.14, 127.53, 126.89, 126.54, 126.24, 125.95, 122.90, 122.35, 121.45, 120.67, 120.07, 120.00, 119.87, 119.67, 90.99, 90.31, 84.64, 77.28, 55.26, 55.17, 40.43, 40.36, 40.19, 31.80, 30.05, 30.01, 29.91, 29.24, 23.74, 23.71, 23.65, 22.60, 14.07. Związek **53** nieopisany w literaturze.

4.10. Synteza 1,2-dipodstawionych pochodnych acetylenu zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum, umieszczono 3 mmola halogenoarenu lub halogenoheteroarenu w 30 ml bezwodnego THF. Otrzymany roztwór nasycano intensywnie argonem celem odtlenienia mieszaniny przez okres 20 minut, po czym do kolby dodano układ katalityczny: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (346 mg, 10% -mol) i CuI (57 mg, 10% -mol), oraz BTMSA (409 mg, 2.4 mmol). Kolbę szczelnie zabezpieczono gumowym septum, ponownie nasycano roztwór argonem przez 5 minut (barbotowano argon za pomocą igły – zanurzonej w roztworze), a następnie wstrzyknięto 1M roztwór TBAF w THF (5 ml, 5.0 mmol). Kolbę ogrzewano w określonej temperaturze za pomocą łaźni olejowej lub mieszano w temperaturze pokojowej przez ustalony okres czasu (monitorowanie reakcji za pomocą techniki TLC). Po zakończeniu reakcji, mieszaninę przesączono grawitacyjnie na sączku karbowanym, osad pozostały na sączku przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×10 ml) a uzyskany przesącz zatężono przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, z kolei jako

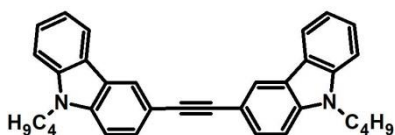
eluent heksan lub mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu w odpowiednich stosunkach objętościowych. Według opisanej procedury uzyskano cztery symetryczne pochodne acetylenu (**54-57**), których postać, wydajność, charakterystyka spektroskopowa (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) oraz warunki prowadzenia syntezy (temperaturę, czas) a także eluent zastosowany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

1,2-bis(9,9-dioctylfluoren-2-yl)acetylen (**54**)



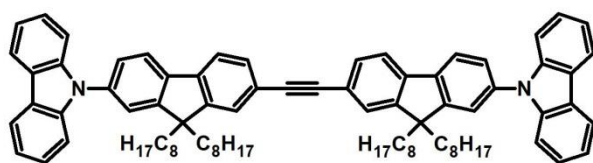
Do syntezy użyto pochodną **8** (1.5 g). Reakcję prowadzono w temperaturze 50 °C przez okres 24 godzin. Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano heksan. Uzyskano produkt mający postać białego ciała stałego z wydajnością 79% (950 mg). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.72-7.66 (m, 4H), 7.59-7.50 (m, 4H), 7.38-7.30 (m, 6H), 2.01 (t, J = 8.3 Hz, 8H), 1.26-0.98 (m, 40H), 0.84 (t, J = 7.1 Hz, 12H), 0.69-0.54 (m, 8H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 151.04, 150.80, 141.38, 140.51, 130.60, 127.49, 126.89, 125.94, 122.89, 121.63, 119.99, 119.66, 90.53, 55.17, 40.46, 31.82, 30.08, 29.27, 29.26, 23.76, 22.62, 14.09. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{60}\text{H}_{82}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 802.6404; znaleziono 802.6417. Związek **54** nieopisany w literaturze.

1,2-bis(N-butylokarbazol-3-yl)acetylen (**55**)



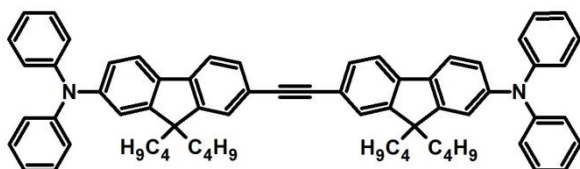
Do syntezy użyto pochodną **13** (1.1 g). Reakcję prowadzono w temperaturze 50 °C przez okres 30 godzin. Jako eluent podczas chromatografii kolumnowej zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). Uzyskano produkt z wydajnością 49% (346 mg), mający postać kremowego ciała stałego. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.34 (s, 2H), 8.12 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.49 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.45-7.37 (m, 4H), 7.30-7.22 (m, 2H), 4.32 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 1.96-1.82 (m, 4H), 1.49-1.36 (m, 4H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 140.85, 139.92, 129.22, 125.99, 123.82, 122.90, 122.57, 120.54, 119.23, 113.93, 108.90, 108.72, 88.79, 42.99, 31.14, 20.58, 13.89. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 469.2644; znaleziono 469.2621. Związek **55** nieopisany w literaturze.

1,2-bis(7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dioktylofluoren-2-ylo)acetylen (**56**)



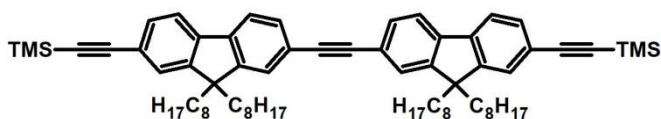
Do syntezy użyto pochodną **21** (2 g). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin. Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:1 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 71% (1.18 g) w postaci bładożółtego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.18 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.92 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.67-7.53 (m, 8H), 7.48-7.40 (m, 8H), 7.36-7.28 (m, 4H), 2.03 (dd, $J_1 = 10.6$, $J_2 = 5.5$ Hz, 8H), 1.32-1.04 (m, 40H), 0.90-0.69 (m, 20H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 152.96, 151.16, 141.03, 140.61, 139.75, 136.83, 130.92, 126.08, 125.96, 125.91, 123.45, 121.98, 121.82, 121.18, 120.41, 119.96, 119.93, 109.78, 90.74, 55.55, 40.37, 31.80, 30.03, 29.33, 29.25, 23.98, 22.61, 14.07. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{84}\text{H}_{96}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1133.7650; znaleziono 1133.7598. Związek **56** nieopisany w literaturze.

1,2-bis(7-(N,N-difenyloamino)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)acetylen (**57**)



Do syntezy użyto pochodną **18** (1.6 g). Reakcję prowadzono w temperaturze 50 °C przez okres 24 godzin. Jako eluent podczas oczyszczania zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 → 5:2 v/v). Produkt uzyskano z wydajnością 66% (919 mg) w postaci żółtego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.72-7.40 (m, 13H), 7.36-7.23 (m, 6H), 7.20-6.99 (m, 13H), 2.10-1.81 (m, 8H), 1.21-1.00 (m, 8H), 0.79-0.55 (m, 20H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 152.49, 150.68, 147.93, 147.61, 141.18, 135.53, 130.70, 129.21, 125.78, 124.00, 123.35, 122.69, 120.79, 120.67, 119.05, 119.03, 90.55, 55.05, 40.05, 26.03, 23.04, 13.92. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 913.5461; znaleziono 913.5466. Związek **57** nieopisany w literaturze. Znany natomiast związek strukturalnie podobny, zawierający (w pozycjach C9 fluorenu) podstawniki alkilowe: *n*-heksylowe.

1,2-bis(7-(trimetylosililoacetylen-2-ylo)-9,9-dioktylfluoren-2-ylo)acetylen (**58**)



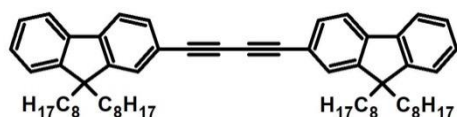
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler oraz kapilarę szklaną połączoną za pomocą węża laboratoryjnego z butlą zawierającą acetylen, rozpuszczono pochodną **36** (3 g, 5.3 mmol) w 100 ml bezwodnej trietyloaminy. Uzyskany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut po czym dodano układ katalityczny: $[Pd(PPh_3)_4]$ (612 mg, 10% -mol) i CuI (100 mg, 10% -mol). Następnie, kolbę wraz z zawartością umieszczono w łaźni olejowej i rozpoczęto ogrzewać do temperatury 40 °C utrzymując stały przepływ argonu. Gdy uzyskano pożądaną temperaturę przez układ reakcyjny rozpoczęto przepuszczać acetylen z niewielką, kontrolowaną prędkością. Podczas prowadzenia syntezy, gaz obojętny (argon) przepuszczano przez mieszaninę reakcyjną ze zwiększoną prędkością. Dzięki temu rozcieńczano acetylen co zabezpieczało przed możliwością eksplozji. Proces przepuszczania acetyleny prowadzono przez 30 minut, po czym kolbę wraz z zawartością podgrzano do temperatury 50 °C i pozostawiono intensywnie mieszaną w atmosferze argonu na okres 24 godzin. Po tym czasie, mieszaninę przesączono grawitacyjnie przez sącze karbowany, osad pozostały na sączku przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×20 ml). Z uzyskanego przesączu odparowano lotne frakcje przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, z kolei jako eluent heksan. Produkt uzyskano z wydajnością 43% (1.16 g) w postaci żółto-pomarańczowego, woskowatego ciała stałego. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.69-7.59 (m, 4H), 7.57-7.51 (m, 4H), 7.49-7.42 (m, 4H), 2.03-1.89 (m, 8H), 1.35-1.00 (m, 40H), 0.91-0.76 (m, 12H), 0.66-0.50 (m, 8H), 0.29 (s, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ 151.15, 150.93, 140.94, 140.64, 131.28, 130.73, 126.25, 125.91, 122.06, 121.76, 120.03, 119.79, 106.12, 94.27, 90.77, 55.27, 40.41, 31.79, 30.01, 29.25, 29.23, 23.67, 22.59, 14.06, 0.06. HRMS (ESI) obliczono dla $C_{70}H_{98}Si_2$ $[M+H]^+$ 994.7207; znaleziono 994.7227. Związek **58** nieopisany w literaturze.

4.11. Synteza 1,4-dipodstawionych pochodnych 1,3-butadiynu zawierających motyw fluorenylowy i/lub karbazylowy

W jednoszyjnej kolbie o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum, umieszczono 3 mmola odpowiedniego halogenoarenu lub

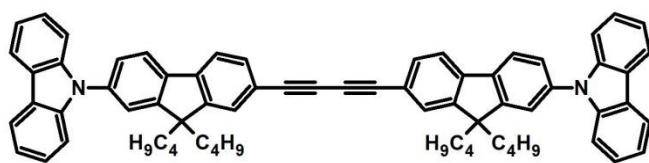
halogenoheteroarenu w 50 ml bezwodnego THF. Uzyskany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut. Następnie do kolby dodano układ katalityczny: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (211 mg, 10% -mol) i CuI (57 mg, 10% -mol) oraz 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadiyn (350 mg, 1.8 mmol). Kolbę szczelnie zabezpieczono gumowym septum i ponownie nasycano argonem (za pomocą igły do argonowania) przez okres 5 minut. Po tym czasie do kolby wstrzyknięto – poprzez septum – 1M roztwór TBAF w THF (3.9 ml, 3.9 mmol), zachowując przy tym szczególną ostrożność gdyż podczas desililowania generowany jest *in-situ* gazowy, wysoce wybuchowy 1,3-butadiyn. Kolbę wraz z zawartością ogrzewano w określonej temperaturze lub mieszano w temperaturze pokojowej przez ustalony okres czasu, monitorując postęp reakcji za pomocą techniki TLC. Po zakończeniu reakcji, otrzymaną mieszaninę przesączono grawitacyjnie na sączku karbowanym, osad przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×10 ml) a uzyskany przesącz zatężono przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymaną pozostałość oczyszczano chromatograficznie stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, z kolei jako eluent heksan bądź mieszaninę heksanu z rozpuszczalnikiem o większej polarności w odpowiednim stosunku objętościowym. Według opisanej procedury otrzymano cztery symetryczne pochodne 1,3-butadiynu (**59-62**), których postać, wydajność, charakterystyka spektroskopowa (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) oraz warunki prowadzenia syntezy (temperaturę, czas) a także eluent zastosowany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

1,4-bis(9,9-dioctylofluoren-2-ylo)-1,3-butadiyn (**59**)



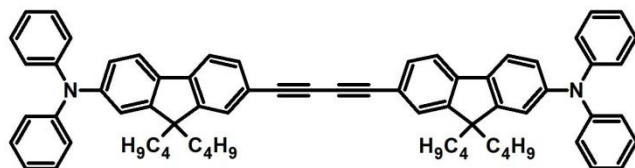
Do reakcji użyto pochodną **8** (1.5 g). Syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C przez okres 24 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 81% (973 mg) w postaci pomarańczowego oleju. Do oczyszczania techniką chromatografii kolumnowej jako eluent zastosowano heksan. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.72-7.61 (m, 4H), 7.55-7.44 (m, 4H), 7.38-7.29 (m, 6H), 2.03-1.87 (m, 8H), 1.35-0.99 (m, 40H), 0.92-0.76 (m, 12H), 0.66-0.55 (m, 8H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 151.23, 150.84, 142.35, 140.18, 131.51, 127.82, 126.97, 126.95, 122.95, 120.20, 119.98, 119.71, 83.10, 74.21, 55.17, 40.28, 31.80, 30.01, 29.23, 26.95, 23.75, 22.62, 14.09. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{62}\text{H}_{82}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 826.6417; znaleziono 826.6417. Powyższe dane spektroskopowe (^1H , ^{13}C NMR) zgodne z literaturowymi [313].

1,4-bis(7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-1,3-butadiyn (**60**)



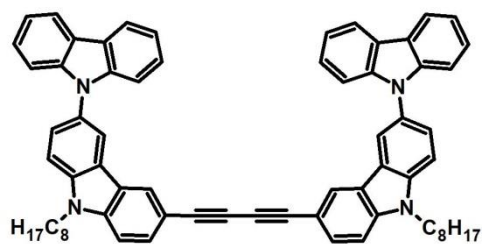
Do reakcji użyto pochodną **20** (1.7 g). Syntezę prowadzono w temperaturze pokojowej przez okres 20 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 63% (877 mg) w postaci kremowego ciała stałego. W procedurze oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.92 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.63-7.54 (m, 8H), 7.48-7.41 (m, 8H), 7.36-7.28 (m, 4H), 2.09-1.95 (m, 8H), 1.23-1.06 (m, 8H), 0.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 20H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 153.12, 151.14, 141.52, 140.93, 139.35, 137.17, 131.85, 127.07, 125.99, 125.91, 123.48, 121.76, 121.41, 120.44, 120.37, 120.03, 119.97, 109.77, 83.11, 74.51, 55.45, 39.96, 26.13, 23.01, 13.86. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₇₀H₆₄N₂ [M+H]⁺ 933.5148; znaleziono 933.5137. Związek **60** nieopisany w literaturze.

1,4-bis(7-(N,N-difenyloamino)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)-1,3-butadiyn (**61**)



Do reakcji użyto pochodną **18** (1.6 g). Syntezę prowadzono w temperaturze 50 °C, przez okres 36 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 52% (740 mg) w postaci żółtego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.55 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.51-7.44 (m, 4H), 7.29-7.22 (m, 8H), 7.17-7.08 (m, 8H), 7.07-6.98 (m, 8H), 1.95-1.75 (m, 8H), 1.17-1.01 (m, 8H), 0.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H), 0.67-0.55 (m, 8H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.69, 150.69, 147.94, 147.85, 142.18, 135.06, 131.66, 129.25, 126.76, 124.14, 123.18, 122.84, 120.90, 119.09, 119.07, 118.77, 83.29, 74.17, 55.04, 39.89, 26.02, 22.99, 13.89. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₇₀H₆₈N₂ [M+H]⁺ 937.5435; znaleziono 937.5461. Związek **61** nieopisany w literaturze.

1,4-bis(N-oktylo-6,9'-bikarbazol-3-ylo)-1,3-butadiyn (**62**)



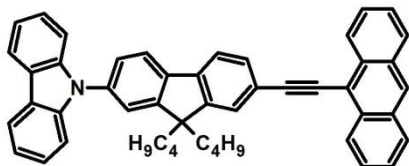
Do reakcji użyto pochodną **23** (1.7 g). Syntezę prowadzono w temperaturze pokojowej, przez okres 24 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 66% (919 mg) w postaci pomarańczowego ciała stałego. Eluentem w procedurze oczyszczania była mieszanina heksan/chloroform (5:2 v/v). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.29 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 8.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.71 (dd, $J_1 = 8.6$, $J_2 = 1.4$ Hz, 2H), 7.65-7.57 (m, 4H), 7.45-7.35 (m, 10H), 7.33-7.27 (m, 4H), 4.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 2.03-1.89 (m, 4H), 1.50-1.20 (m, 20H), 0.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 141.89, 141.10, 139.96, 130.70, 129.66, 125.96, 125.86, 125.38, 123.34, 123.22, 122.58, 120.34, 119.73, 112.51, 110.11, 110.03, 109.84, 109.30, 82.47, 73.16, 43.57, 31.85, 29.42, 29.24, 29.10, 27.38, 22.68, 14.16. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{N}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 934.4975; znaleziono 934.4978. Związek **62** nieopisany w literaturze.

4.12. Synteza fluorenylowych i karbazylowych układów zawierających motywy o charakterze donorowym lub akceptorowym

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum umieszczono 1 mmol pochodnej halogenowej (**20**, **18** lub **23**) oraz związek **35** (329 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) w 50 ml bezwodnego THF. Otrzymany roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 15 minut, po czym do kolby dodano układ katalityczny: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (92 mg, 8% -mol) i CuI (15 mg, 8% -mol). Kolbę szczelnie zamknięto gumowym septum, roztwór ponownie zaargonowano przy pomocy igły do argonowania, po czym do układu wstrzyknięto 1M roztwór TBAF w THF (1.4 ml, 1.4 mmol). Kolbę wraz z zawartością umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 50 °C, przez okres 24 godzin. Po tym czasie, kolbę ochłodzono do temperatury pokojowej, mieszaninę poreakcyjną przesączono grawitacyjnie na sączku karbowanym, a pozostały na sączku osad przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×10 ml). Otrzymany przesącz odparowano do sucha za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej, a uzyskaną pozostałość oczyszczano przy pomocy chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako eluent mieszaninę heksan/chlorek metylenu w odpowiednich stosunkach objętościowych.

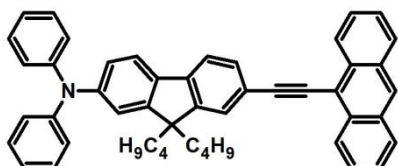
Według opisanej procedury otrzymano trzy pochodne antracenu podstawione z jednej strony rozbudowanym strukturalnie motywem zawierającym fluoren lub karbazol (**63-65**), których postać, wydajność, charakterystyka spektroskopowa (^1H , ^{13}C NMR, HRMS) oraz eluent zastosowany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

9-(7-(antracen-9-yloetynylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)karbazol (**63**)



Do reakcji użyto pochodną **20** (569 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 44% (283 mg) w postaci żółtego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.47 (s, 1H), 8.19 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.99-7.94 (m, 1H), 7.89-7.81 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.70-7.63 (m, 2H), 7.62-7.52 (m, 4H), 7.51-7.41 (m, 4H), 7.37-7.28 (m, 2H), 2.19-2.02 (m, 4H), 1.30-1.11 (m, 4H), 0.91-0.72 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 153.1, 151.4, 141.1, 140.9, 139.8, 137.0, 132.8, 131.4, 131.2, 128.9, 127.9, 127.0, 126.8, 126.1, 126.0, 126.0, 125.8, 123.6, 122.4, 121.9, 121.3, 120.6, 120.1, 120.0, 117.5, 109.9, 102.0, 87.0, 55.6, 40.2, 26.3, 23.2, 14.0. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 643.3239; znaleziono 643.3239. Związek **63** nieopisany w literaturze.

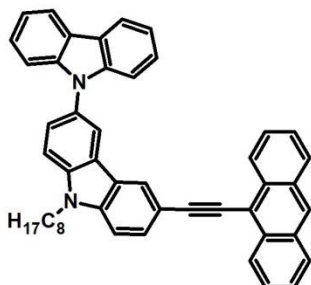
N,N-difenylo-N-(2-(antracen-9-yloetynylo)-9,9-dibutylofluoren-7-ylo)amina (**64**)



Do reakcji użyto pochodną **18** (524 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 37% (239 mg) w postaci żółtego ciała stałego. W procedurze oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.75 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.45 (s, 1H), 8.04 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.76 (dd, J_1 = 7.9 Hz, J_2 = 1.2 Hz, 1H), 7.73-7.58 (m, 5H), 7.56-7.52 (m, 2H), 7.31-7.26 (m, 4H), 7.17 (d, J = 7.3 Hz, 5H), 7.09-7.03 (m, 3H), 2.04-1.89 (m, 4H), 1.21-1.10 (m, 4H), 0.79-0.68 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 152.6, 150.9, 147.9, 147.8, 141.6, 135.5, 132.6, 131.3, 131.0, 129.3, 129.1, 128.8, 127.5, 127.0, 126.6, 125.7, 124.1, 123.4, 122.8, 121.0, 120.8, 119.2,

119.0, 117.7, 102.3, 86.3, 55.2, 40.1, 26.1, 23.1, 14.0. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{49}H_{43}N$ $[M+H]^+$ 645.3394; znaleziono 645.3396. Związek **64** nieopisany w literaturze.

3-(antracen-9-yloetynylo)-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**65**)



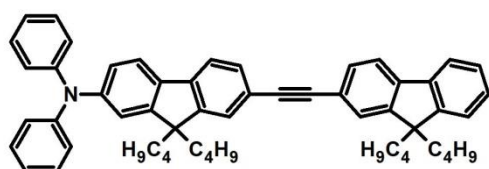
Do reakcji użyto pochodną **23** (570 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 58% (374 mg) w postaci żółtego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 → 5:3 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.35 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.94 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 1H), 7.68-7.59 (m, 4H), 7.53-7.50 (m, 3H), 7.46-7.45 (m, 4H), 7.35-7.31 (m, 2H), 4.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.03-1.96 (m, 2H), 1.52-1.25 (m, 10H), 0.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ 142.0, 140.9, 140.0, 132.5, 131.4, 130.0, 129.6, 128.7, 127.2, 127.0, 126.5, 126.0, 125.7, 125.7, 124.3, 123.5, 123.3, 122.8, 120.4, 119.8, 119.8, 118.0, 114.3, 110.1, 109.9, 109.4, 102.3, 85.0, 43.6, 31.9, 29.5, 29.3, 29.1, 27.4, 22.7, 14.2. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{48}H_{40}N_2$ $[M+H]^+$ 644.3191; znaleziono 644.3187. Związek **65** nieopisany w literaturze.

Syntezę niżej opisanych związków (**66-71**) oparto na klasycznym, krzyżowym sprzęganiu Sonogashiry pomiędzy wcześniej zsyntezowaną etynylową pochodną (**50** lub **51**) a odpowiednim halogenoaremem (halogenoheteroaremem) [282].

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną, bubbler oraz gumowe septum umieszczono 1 mmol pochodnej halogenowej w 60 ml bezwodnej trietyloaminy. Otrzymany roztwór nasycano argonem przez okres 15 minut, po czym dodano układ katalityczny: $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (56 mg, 8% -mol) i CuI (15 mg, 8% -mol). Następnie przez mieszaninę intensywnie przepuszczano argon (przy pomocy bubblera) przez dodatkowe 10 minut, po czym do kolby wstrzyknięto poprzez septum wcześniej sporządzony, odtleniony roztwór etynylowej pochodnej (1.2 eq) w 15 ml trietyloaminy. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano za pomocą łaźni olejowej w temperaturze 60 °C przez ustalony okres czasu (monitorowanie reakcji za pomocą techniki TLC).

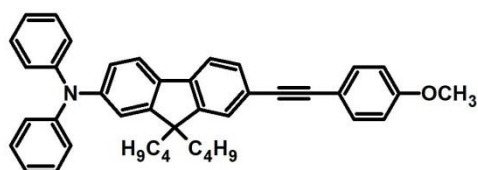
Następnie, zawartość kolby przesączono grawitacyjnie przez sączek karbowany, osad pozostały na sączku przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×10 ml) a otrzymany przesącz zatężono z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano chromatograficznie stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, z kolei jako eluent mieszaninę heksanu z chlorkiem metylenu lub chloroformu w odpowiednich stosunkach objętościowych. Według przedstawionej powyżej procedury otrzymano sześć układów zawierających motywy przewodnie (fluorenu lub karbazolu) połączone poprzez wiązanie potrójne z podstawnikami o charakterze akceptorowym lub donorowym, dla których postać, wydajność reakcji, charakterystyka spektroskopowa (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) oraz eluent zastosowany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

N,N-difenylo-N-(2-(9,9-dibutylofluoren-2-yloetynylo)-9,9-dibutylofluoren-7-ylo)amina (**66**)



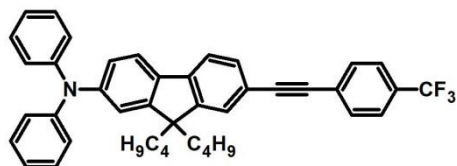
Do reakcji użyto etynyłową pochodną **50** (563 mg) oraz pochodną **7** (404 mg). Reakcję prowadzono przez okres 24 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 76% (567 mg) w postaci białego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.72-7.67 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.58-7.52 (m, 4H), 7.50 (s, 1H), 7.36-7.31 (m, 3H), 7.28-7.23 (m, 4H), 7.16-7.10 (m, 5H), 7.06-6.99 (m, 3H), 2.04-1.81 (m, 8H), 1.15-1.02 (m, 8H), 0.76-0.53 (m, 20H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 152.48, 151.03, 150.77, 150.69, 147.92, 147.62, 141.32, 141.23, 140.51, 135.51, 130.73, 130.58, 129.20, 127.47, 126.89, 125.91, 125.79, 124.00, 123.34, 122.89, 122.69, 121.65, 120.71, 120.67, 119.96, 119.65, 119.05, 119.02, 90.64, 90.40, 55.08, 55.05, 40.26, 40.04, 26.02, 25.92, 23.08, 23.02, 13.90, 13.82. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 745.4648; znaleziono 745.4648. Związek **66** nieopisany w literaturze.

N,N-difenylo-N-(7-((4-metoksyfenylo)etynylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)amina (**67**)



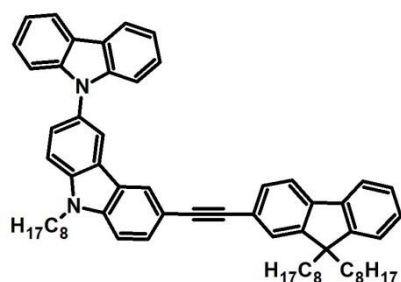
Do reakcji użyto etynylową pochodną **50** (563 mg) oraz handlowo dostępny 4-metoksybromobenzen (187 mg). Reakcję prowadzono przez okres 30 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 52% (299 mg) w postaci jasno pomarańczowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.61-7.42 (m, 6H), 7.30-7.21 (m, 4H), 7.17-7.10 (m, 5H), 7.04-7.01 (m, 3H), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.94-1.81 (m, 4H), 1.15-1.03 (m, 4H), 0.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.69-0.61 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 159.57, 152.47, 150.66, 147.95, 147.55, 141.00, 135.58, 133.01, 130.58, 129.21, 125.69, 123.98, 123.38, 122.67, 120.95, 120.63, 119.09, 119.01, 115.68, 114.06, 89.34, 89.25, 55.31, 55.03, 40.01, 26.03, 23.02, 13.90. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₄₂H₄₁NO [M+H]⁺ 575.3188; znaleziono 575.3185. Związek **67** nieopisany w literaturze.

N,N-difenylo-N-(7-((4-(trifluorometylo)fenylo)etynylo)-9,9-dibutylofluoren-2-yl)amina (**68**)



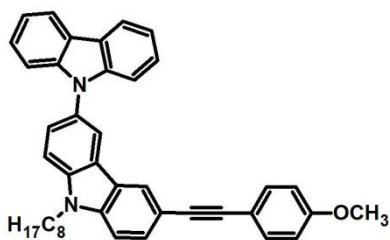
Do reakcji użyto etynylową pochodną **50** (563 mg) oraz handlowo dostępny p-(trifluorometylo)bromobenzen (225 mg). Reakcję prowadzono przez okres 26 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 91% (558 mg) w postaci białego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 7.68-7.54 (m, 6H), 7.51 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.29-7.23 (m, 4H), 7.16-7.10 (m, 5H), 7.06-7.00 (m, 3H), 1.98-1.78 (m, 4H), 1.18-1.02 (m, 4H), 0.72 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.68-0.61 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.56, 150.78, 147.88, 141.93, 135.20, 131.71, 130.96, 129.55, 129.23, 127.45, 125.94, 125.37, 125.36, 125.32, 125.28, 125.25, 124.09, 123.26, 122.80, 120.82, 119.76, 119.09, 118.89, 93.21, 87.91, 55.08, 39.96, 26.03, 23.00, 13.88. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₄₂H₃₈F₃N [M+H]⁺ 613.2956; znaleziono 613.2964. Związek **68** nieopisany w literaturze.

3-((9,9-dioktylfluoren-2-yl)etynylo)-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**69**)



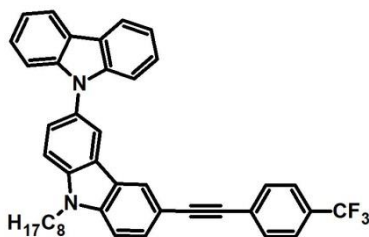
Do reakcji użyto etynylową pochodną **51** (562 mg) oraz pochodną **8** (516 mg). Reakcję prowadzono przez okres 24 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 77% (660 mg) w postaci kremowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.31 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.71-7.58 (m, 4H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.44-7.39 (m, 4H), 7.36-7.27 (m, 5H), 4.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.96 (t, *J* = 8.0 Hz, 6H), 1.35-0.83 (m, 33H), 0.80 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.71-0.52 (m, 4H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 151.03, 150.77, 141.85, 141.07, 140.72, 140.57, 139.90, 130.44, 129.91, 129.44, 127.36, 126.84, 125.89, 125.85, 125.60, 124.77, 124.26, 123.46, 123.18, 122.88, 122.59, 121.94, 120.29, 119.91, 119.66, 119.60, 114.07, 109.97, 109.83, 109.16, 90.45, 89.07, 55.13, 43.58, 40.41, 31.82, 31.79, 30.06, 29.40, 29.24, 29.12, 27.39, 26.95, 23.75, 22.64, 22.60, 14.10, 14.07. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₆₃H₇₂N₂ [M+H]⁺ 856.5695; znaleziono 856.5699. Związek **69** nieopisany w literaturze.

3-((4-metoksyfenylo)etynylo)-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**70**)



Do reakcji użyto etynylową pochodną **51** (562 mg) oraz handlowo dostępny p-metoksybromobenzen (187 mg). Reakcję prowadzono przez okres 30 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 65% (373 mg) w postaci pomarańczowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:2 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (dd, *J*₁ = 5.1 Hz, *J*₂ = 1.4 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J*₁ = 8.5 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H), 7.65-7.57 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 2H), 7.46-7.39 (m, 5H), 7.31 (ddd, *J*₁ = 7.9 Hz, *J*₂ = 5.6 Hz, *J*₃ = 2.5 Hz, 2H), 6.92-6.85 (m, 2H), 4.39 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.07-1.88 (m, 2H), 1.51-1.22 (m, 10H), 0.90 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 159.38, 141.88, 140.60, 139.89, 132.90, 129.83, 129.37, 125.88, 125.56, 124.07, 123.46, 123.17, 122.54, 120.28, 119.64, 119.61, 115.95, 114.24, 114.01, 109.93, 109.84, 109.11, 89.06, 87.78, 55.30, 43.55, 31.81, 29.39, 29.21, 29.09, 27.37, 22.63, 14.09. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₆₃H₇₂N₂ [M+H]⁺ 574.2984; znaleziono 574.2985. Związek **70** nieopisany w literaturze.

3-((4-(trifluorometylo)fenylo)etynylo)-N-oktylo-6,9'-bikarbazol (**71**)



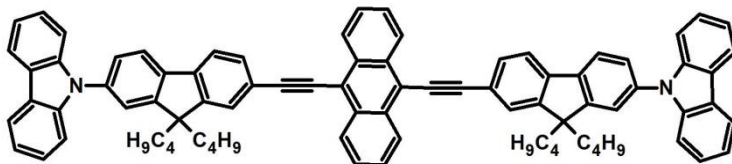
Do reakcji użyto etynylową pochodną **51** (562 mg) oraz handlowo dostępny p-(trifluorometylo)bromobenzen (225 mg). Reakcję prowadzono przez okres 24 godzin. Produkt otrzymano z wydajnością 84% (515 mg) w postaci żółtego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.30 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.68-7.57 (m, 6H), 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.44-7.38 (m, 4H), 7.35-7.28 (m, 2H), 4.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.06-1.89 (m, 2H), 1.49-1.22 (m, 10H), 0.90 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 139.30, 139.19, 138.14, 136.23, 136.04, 134.06, 132.78, 129.79, 128.75, 127.09, 126.00, 125.13, 124.88, 124.46, 123.82, 122.03, 121.45, 120.61, 120.18, 114.25, 111.02, 110.86, 107.08, 89.27, 85.58, 47.43, 31.65, 29.06, 28.96, 27.95, 27.55, 22.94, 14.02. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₄₁H₃₅F₃N₂ [M+H]⁺ 612.2752; znaleziono 612.2750. Związek **71** nieopisany w literaturze.

4.13. Synteza symetrycznych dipodstawionych pochodnych antracenu z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum umieszczono pochodną **37** (370 mg, 1 mmol) oraz odpowiednią halogenową pochodną (1.8 mmol) w 60 ml bezwodnego THF. Roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut, po czym dodano układ katalityczny: [Pd(PPh₃)₄] (166 mg, 8% – mol) i CuI (27 mg, 8% -mol). Kolbę zamknięto szczelnie za pomocą septum i ponownie roztwór nasycano argonem (za pomocą igły do argonowania) przez 5 minut. Następnie do kolby wstrzyknięto poprzez septum 1M roztwór TBAF w THF (1.2 ml, 1.2 mmol) i układ mieszano w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin. Po tym czasie, mieszaninę przesączono przez sączek karbowany, pozostałość na sączku przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2 × 20 ml) a uzyskany przesącz odparowano do sucha z wykorzystaniem próżniowej wyparki rotacyjnej. Surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej z zastosowaniem jako fazy stacjonarnej żelu krzemionkowego, natomiast jako fazy ruchomej mieszaniny heksan/chlorek metylenu w określonych stosunkach objętościowych. Według

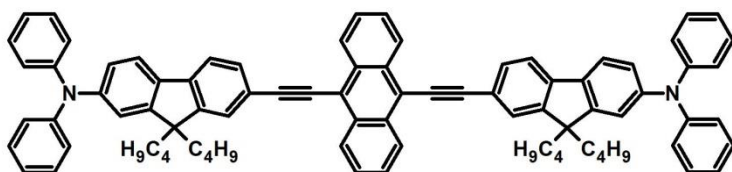
opisanej procedury otrzymano trzy 9,10-dipodstawione pochodne antracenu (**72-74**), których postać, wydajność, charakterystyka spektroskopowa (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS), analiza elementarna, stopień czystości (określony za pomocą techniki DSC) oraz eluent zastosowany podczas oczyszczania przedstawiono poniżej.

9,10-bis((7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)antracen (**72**)



Do reakcji użyto pochodną **20** (1 g). Produkt otrzymano z wydajnością 87% (847 mg) w postaci pomarańczowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.83 (dd, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz, 4H), 8.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.99-7.97 (m, 2H), 7.89-7.85 (m, 4H), 7.79 (s, 2H), 7.74 (dd, $J_1 = 6.7$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 4H), 7.62-7.60 (m, 4H), 7.50-7.44 (m, 8H), 7.35-7.31 (m, 4H), 2.18-2.06 (m, 8H), 1.28-1.14 (m, 8H), 0.90-0.77 (m, 20H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 153.0, 151.4, 141.1, 140.9, 139.6, 137.0, 132.2, 131.2, 127.4, 126.9, 126.0, 126.0, 125.9, 123.5, 122.1, 121.8, 121.3, 120.5, 120.1, 120.0, 118.6, 109.8, 103.6, 87.1, 55.6, 40.1, 26.2, 23.1, 13.9. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{84}\text{H}_{73}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1109.5774; znaleziono 1109.5778. **Analiza elementarna:** teoretyczna C 90.93, H 6.55, N 2.52; eksperymentalna: C 89.83, H 6.58, N 2.10. **Czystość** (DSC): 98.9 %-mol. Związek **72** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

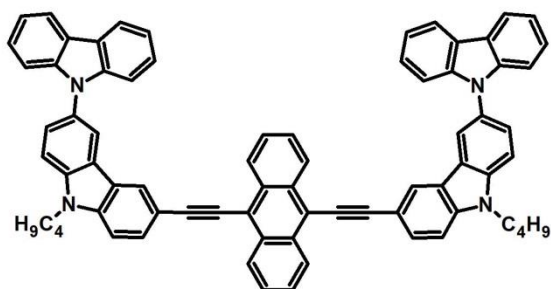
9,10-bis((7-(difenylamino)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)antracen (**73**)



Do reakcji użyto pochodną **18** (944 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 82% (818 mg) w postaci pomarańczowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 \rightarrow 5:1 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.78 (dd, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz, 4H), 7.77-7.75 (m, 2H), 7.70-7.67 (m, 8H), 7.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.29-7.25 (m, 8H), 7.15 (d, $J = 7.7$ Hz, 10H), 7.05-7.02 (m, 6H), 2.03-1.87 (m, 8H), 1.21-1.07 (m, 8H), 0.76-0.66 (m, 20H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 152.6, 150.9, 147.9, 147.8, 141.8, 135.4, 132.1, 131.0, 129.2, 127.4, 126.8, 125.7, 124.1, 123.3,

122.8, 120.8, 120.8, 119.2, 118.9, 118.6, 104.0, 86.7, 55.2, 40.0, 26.1, 23.0, 13.9. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{84}H_{77}N_2$ $[M+H]^+$ 1113.6087; znaleziono 1113.6089. **Analiza elementarna:** teoretyczna C 90.61, H 6.88, N 2.52; eksperymentalna C 89.72, H 6.97, N 2.72. **Czystość** (DSC): 98.4 %-mol. Związek **73** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

9,10-bis((N-butylo-6,9'-bikarbazol-3-ylo)etynylo)antracen (**74**)



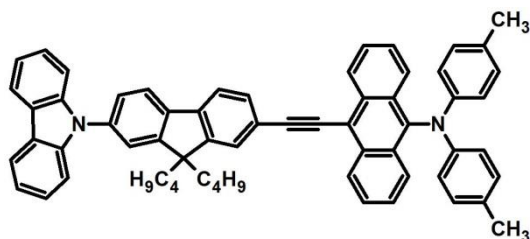
Do reakcji użyto pochodną **22** (926 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 88% (792 mg) w postaci brązowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (5:1 \rightarrow 5:2 v/v). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): 8.77 (dd, $J_1 = 6.6$ Hz, $J_2 = 3.3$ Hz, 4H), 8.50 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 8.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.94 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz, 2H), 7.68-7.62 (m, 8H), 7.55 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 3.7$ Hz, 8H), 7.33-7.29 (m, 4H), 4.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 2.04-1.96 (m, 4H), 1.56-1.48 (m, 4H), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ 141.9, 141.0, 140.0, 132.0, 130.0, 129.6, 127.4, 126.6, 125.9, 125.8, 124.4, 123.5, 123.2, 122.7, 120.3, 119.8, 119.7, 118.5, 114.1, 110.1, 109.8, 109.4, 103.7, 85.4, 43.4, 31.3, 20.7, 14.0. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{74}H_{55}N_4$ $[M+H]^+$ 999.4427; znaleziono 999.4421. **Analiza elementarna:** teoretyczna C 88.94, H 5.45, N 5.61; eksperymentalna C 87.78, H 5.43, N 5.56. **Czystość** (DSC): 98.9 %-mol. Związek **74** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

4.14. Synteza pochodnych N,N-di(p-tolilo)-N-(antracen-9-ylo)aminy z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny i gumowe septum umieszczono pochodną **38** (100 mg, 0.2 mmol) oraz odpowiedni jodo- lub bromoaryl (0.24 mmol, 1.2 eq) w 50 ml bezwodnego THF. Otrzymany roztwór nasycano argonem przez 20 minut, po czym dodano układ katalityczny: $[Pd(PPh_3)_4]$ (19 mg, 8% -mol) i CuI (3 mg, 8% -mol). Następnie kolbę szczelnie zabezpieczono gumowym septum

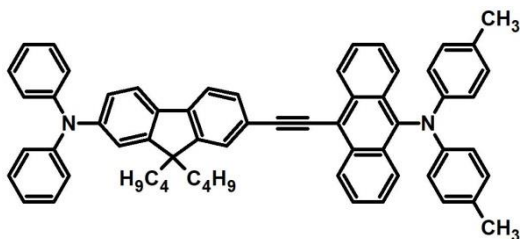
i ponownie nasycano argonem za pomocą igły do argonowania przez około 10 minut. Po tym czasie, do mieszaniny reakcyjnej wstrzyknięto poprzez septum 1M roztwór TBAF w THF (0.3 ml, 0.3 mmol) i kolbę wraz z zawartością ogrzewano w temperaturze 40 °C przez okres 24 godzin (monitorując przebieg reakcji za pomocą techniki TLC). Po upływie zadanego czasu, mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono grawitacyjnie przez sączek karbowany a pozostały osad przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2 × 10 ml). Otrzymany przesącz zatężono przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Uzyskaną pozostałość oczyszczano chromatograficznie, stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, z kolei jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu lub heksan/octan etylu w określonych stosunkach objętościowych. Według opisanej procedury otrzymano trzy pochodne antracenu z podstawnikiem diaryloaminowym oraz (połączonymi poprzez wiązanie potrójne) motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol (**75-77**). Dla każdego z otrzymanych poniżej związków podano: eluent zastosowany podczas oczyszczania, wydajność, postać oraz charakterystykę spektroskopową (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS).

N,N-di(p-metylofenylo)-N-(9-((7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)antracen-10-ylo)amina (**75**)



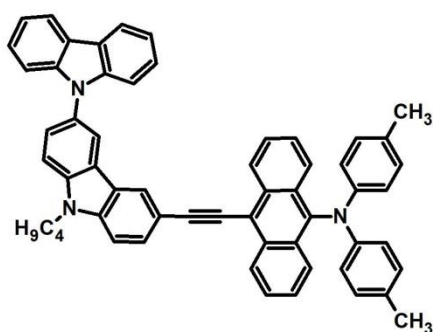
Do reakcji użyto pochodną **20** (137 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 73% (130 mg) w postaci czerwonego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/octan etylu (5:1 → 5:2 v/v). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.18 (dd, J_1 = 7.6, J_2 = 6.9 Hz, 4H), 7.97 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.89-7.81 (m, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.65-7.57 (m, 4H), 7.51-7.41 (m, 6H), 7.37-7.29 (m, 2H), 6.97 (s, 8H), 2.25 (s, 6H), 2.17-2.05 (m, 4H), 1.31-1.12 (m, 4H), 0.92-0.72 (m, 10H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 153.04, 151.41, 145.63, 141.04, 140.96, 139.70, 138.77, 137.00, 133.91, 131.18, 130.61, 130.56, 129.85, 127.57, 126.92, 126.69, 126.03, 126.00, 125.94, 125.10, 123.52, 122.28, 121.85, 121.32, 120.48, 120.27, 120.11, 120.05, 117.61, 109.84, 102.51, 86.90, 55.60, 40.15, 26.24, 23.11, 20.69, 13.96. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 838.4287; znaleziono 838.4280. Związek **75** nieopisany w literaturze.

N,N-di(p-metylofenylo)-N-(9-((7-(difeniloamino)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)antracen-10-ylo)amina (**76**)



Do reakcji użyto pochodną **18** (126 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 68% (122 mg) w postaci intensywnie pomarańczowego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:1 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.79 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.75 (dd, *J*₁ = 7.8, *J*₂ = 1.3 Hz, 1H), 7.71-7.64 (m, 2H), 7.63-7.55 (m, 3H), 7.47-7.39 (m, 2H), 7.32-7.22 (m, 4H), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 5H), 7.09-7.00 (m, 3H), 6.97 (s, 8H), 2.24 (s, 6H), 2.07-1.85 (m, 4H), 1.22-1.06 (m, 4H), 0.80-0.64 (m, 10H). **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ 152.59, 150.96, 147.92, 147.79, 145.58, 141.69, 138.46, 135.41, 133.78, 130.95, 130.56, 130.48, 129.79, 129.25, 127.59, 126.85, 126.54, 125.72, 125.00, 124.09, 123.32, 122.78, 120.89, 120.80, 120.20, 119.21, 119.00, 117.82, 102.89, 86.33, 55.18, 40.04, 26.10, 23.06, 20.65, 13.95. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₆₃H₅₆N₂ [M+H]⁺ 840.4443; znaleziono 840.4441. Związek **76** nieopisany w literaturze.

N,N-di(p-metylofenylo)-N-(9-((N-butylo-6,9'-bikarbazol-3-ylo)etynylo)antracen-10-ylo)amina (**77**)



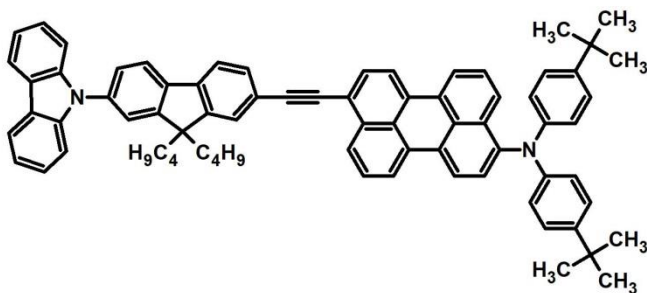
Do reakcji użyto pochodną **22** (123 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 77% (117 mg) w postaci ciemnoczerwonego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/octan etylu (10:1 → 5:3 v/v). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.98 (dd, *J*₁ = 8.5, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H), 7.74-7.64 (m, 2H), 7.63-7.56 (m, 3H), 7.51-7.41 (m, 6H), 7.40-7.32 (m, 2H), 7.00 (s, 8H), 4.48 (t, *J* = 7.1 Hz,

2H), 2.28 (s, 6H), 2.09-1.96 (m, 2H), 1.62-1.50 (m, 2H), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 145.64, 141.98, 141.02, 140.05, 138.18, 133.71, 130.61, 130.47, 130.05, 129.83, 129.63, 127.68, 126.87, 126.49, 125.96, 125.85, 124.99, 124.39, 123.55, 123.26, 122.82, 120.38, 120.23, 119.89, 119.75, 118.22, 114.23, 110.13, 109.89, 109.42, 102.89, 85.06, 43.38, 31.31, 20.70, 20.69, 14.00. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{N}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 783.3613; znaleziono 783.3604. Związek **77** nieopisany w literaturze.

4.15. Synteza pochodnych perylenu połączonych poprzez wiązanie potrójne z rozbudowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol

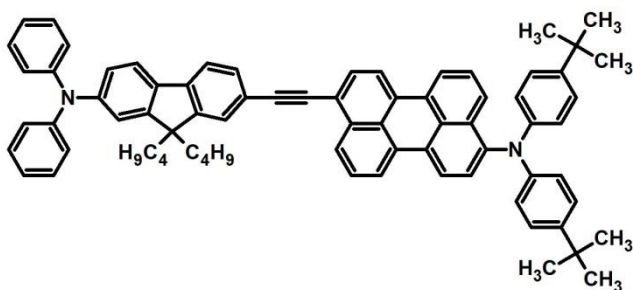
W jednoszyjnej kolbie o pojemności 100 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz gumowe septum umieszczono pochodną **39** (100 mg, 0.16 mmol) oraz odpowiedni jodo- lub bromoaryl (0.19 mmol, 1.2 eq) w 40 ml bezwodnego 1,4-dioksanu. Roztwór nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut, po czym do kolby dodano układ katalityczny: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (17 mg, 8% -mol) i CuI (3 mg, 8% -mol). Następnie kolbę szczelnie zabezpieczono gumowym septum i ponownie nasycano argonem za pomocą igły do argonowania przez około 5 minut. Po tym czasie, do mieszaniny reakcyjnej wstrzyknięto poprzez septum 1M roztwór TBAF w THF (0.2 ml, 0.2 mmol). Kolbę wraz z zawartością ogrzewano w temperaturze 80 °C przez okres 36 godzin (monitorując przebieg reakcji za pomocą techniki TLC). Po upływie zadanego czasu, mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono grawitacyjnie przez sączek karbowany a pozostały na sączku osad przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2×10 ml). Przesącz zatężono przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej, a uzyskaną pozostałość oczyszczano chromatograficznie stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chloroform w określonych stosunkach objętościowych. Według opisanej procedury otrzymano trzy pochodne perylenu z podstawnikiem diaryloaminowym oraz (połączonymi poprzez wiązanie potrójne) zaprojektowanymi motywami zawierającymi fluoren i/lub karbazol (**78-80**), dla których eluent zastosowany podczas oczyszczania, wydajność, postać oraz charakterystykę spektroskopową (tj. ^1H , ^{13}C NMR, HRMS) przedstawiono poniżej.

N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(3-((7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)perylen-9-ylo)amina (**78**)



Do reakcji użyto pochodną **20** (108 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 54% (86 mg) w postaci czerwonego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chloroform (5:1 → 5:3 v/v). Chromatografię przeprowadzono dwukrotnie. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.25-8.10 (m, 5H), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.75-7.63 (m, 3H), 7.61-7.54 (m, 2H), 7.51-7.29 (m, 8H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 2.16-1.99 (m, 4H), 1.30 (s, 18H), 1.24-1.11 (m, 4H), 0.87-0.70 (m, 10H). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ 152.97, 151.22, 145.76, 144.57, 144.40, 140.98, 140.71, 139.69, 136.87, 134.64, 132.22, 131.77, 131.68, 131.52, 131.19, 131.02, 130.14, 128.49, 128.36, 127.61, 127.37, 126.89, 126.24, 126.01, 125.97, 125.93, 125.87, 124.78, 123.45, 122.10, 121.77, 121.70, 121.51, 121.21, 120.97, 120.83, 120.42, 119.97, 119.54, 109.79, 96.49, 88.66, 55.50, 40.03, 34.16, 31.40, 26.18, 22.99, 13.74. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₇₅H₆₈N₂ [M+H]⁺ 996.5383; znaleziono 996.5385. Związek **78** nieopisany w literaturze.

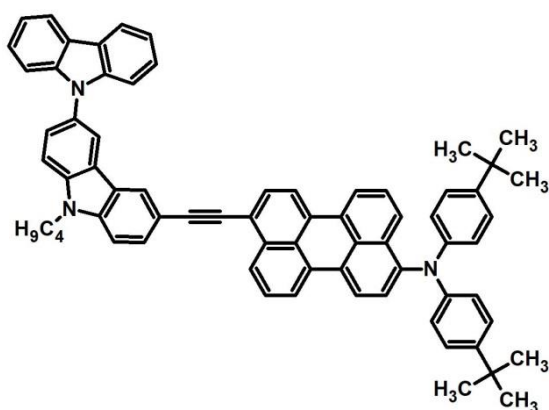
N,N-di(p-*tert*-butylofenylo)-N-(3-((7-(difenyloamino)-9,9-dibutylofluoren-2-ylo)etynylo)perylen-9-ylo)amina (**79**)



Do reakcji użyto związek **18** (100 mg). Produkt uzyskano z wydajnością 50% (79 mg) w postaci krwistoczerwonego ciała stałego. Podczas oczyszczania za pomocą chromatografii kolumnowej jako eluent zastosowano wpięrw heksan a następnie mieszaninę heksan/chloroform (10:1 → 5:1 v/v). Chromatografię przeprowadzono dwukrotnie. Produkt po wydzieleniu zawieszono w zimnym metanolu a następnie przesączono uzyskując na spieku

osad który przemyto dodatkową porcją zimnego metanolu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.30-8.19 (m, 3H), 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.93-7.83 (m, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H), 7.70-7.57 (m, 1H), 7.43-7.33 (m, 4H), 7.33-7.29 (m, 3H), 7.28-7.22 (m, 4H), 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.09-7.00 (m, 4H), 2.04-1.85 (m, 4H), 1.33 (s, 18H), 1.20-1.08 (m, 4H), 0.98-0.84 (m, 4H), 0.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ 152.54, 150.80, 147.91, 147.70, 145.76, 144.53, 144.28, 141.47, 135.44, 134.61, 132.23, 131.65, 131.61, 131.55, 131.15, 131.05, 130.85, 130.13, 129.22, 128.47, 128.34, 127.63, 127.29, 126.88, 126.31, 125.93, 125.76, 124.72, 124.03, 123.32, 122.72, 121.62, 121.49, 120.91, 120.80, 120.73, 120.20, 119.56, 119.11, 119.00, 96.89, 88.13, 55.10, 40.02, 34.20, 31.45, 26.05, 23.03, 13.92. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₇₅H₇₀N₂ [M+H]⁺ 998.5539; znaleziono 998.5537. Związek **79** nieopisany w literaturze.

N,N-di(*p-tert*-butylofenylo)-N-(3-((N-butylo-6,9'-bikarbazol-3-ylo)etynylo)perylen-9-ylo)amina (**80**)



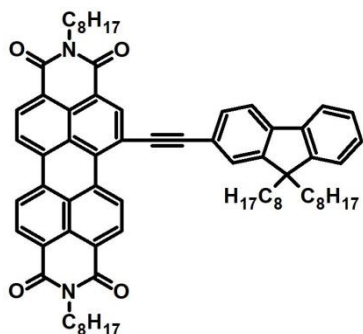
Do reakcji użyto pochodną **22** (98 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 48% (72 mg) w postaci czerwono-brunatnego ciała stałego. Podczas oczyszczania jako eluent zastosowano mieszaninę heksan/chloroform (5:1 → 5:2 v/v). Proces chromatografii przeprowadzono dwukrotnie. Produkt po wydzieleniu metodą chromatograficzną poddano dwukrotnej krystalizacji z etanolu. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ 8.42-8.36 (m, 2H), 8.30 (s, 1H), 8.24-8.14 (m, 5H), 8.09 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J*₁ = 12.0, *J*₂ = 9.1 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.67-7.57 (m, 3H), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.45-7.40 (m, 4H), 7.37 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.35-7.28 (m, 3H), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 4.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.07-1.90 (m, 2H), 1.55-1.43 (m, 2H), 1.29 (s, 18H), 1.04 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ 145.78, 144.50, 144.11, 141.90, 140.83, 139.95, 134.57, 132.25, 131.60, 131.52, 131.22, 130.79, 130.13, 129.98, 129.50, 128.66, 128.30, 127.65, 127.21, 126.87, 126.35, 125.92, 125.70, 124.62, 124.32, 123.48, 123.19, 122.66, 121.48,

120.84, 120.76, 120.51, 120.32, 119.73, 119.68, 119.60, 114.08, 110.02, 109.86, 109.25, 96.81, 86.80, 43.33, 34.20, 31.47, 31.25, 20.65, 13.95. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{70}H_{59}N_3$ $[M+H]^+$ 941.4709; znaleziono 941.4719. Związek **80** nieopisany w literaturze.

4.16. Synteza pochodnych PDI połączonych poprzez wiązanie potrójne z motywami fluorenyłowymi oraz motywem N-oktylokarbazylowym

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną, gumowe septum oraz bubbler umieszczono pochodną **26** (100 mg, 0.15 mmol) w 70 ml bezwodnej trietyloaminy. Roztwór mieszało i nasycano intensywnie argonem przez okres 20 minut, po czym do kolby dodano układ katalityczny: $[Pd(PPh_3)_4]$ (13.8 mg, 0.012 mmol, 8% -mol) i CuI (2,3 mg, 0.012 mmol, 8% -mol). Roztwór ponownie nasycano argonem (poprzez septum, za pomocą igły do argonowania) przez okres 10 minut, po czym do kolby wstrzyknięto wcześniej sporządzony, odtleniony roztwór odpowiedniej etynyłowej pochodnej (0.18 mmol, 1.2 eq) w 20 ml trietyloaminy. Mieszaninę reakcyjną umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 85 °C przez okres 24 godzin. Po tym czasie, układ ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono grawitacyjnie przez sączek karbowany a pozostały na sączku osad przemyto trzykrotnie chloroformem (3×10 ml). Uzyskany przesącz odparowano do sucha przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako fazę ruchomą chloroform. Według opisanej procedury otrzymano pięć pochodnych perylenodiimidu połączonych za pomocą wiązania potrójnego z zaprojektowanymi donorowymi układami zawierającymi motyw fluorenu (**81-85**) oraz karbazolu (**86**). Dla związków tych przedstawiono poniżej wydajność, postać oraz charakterystykę spektroskopową (tj. 1H , ^{13}C NMR, HRMS).

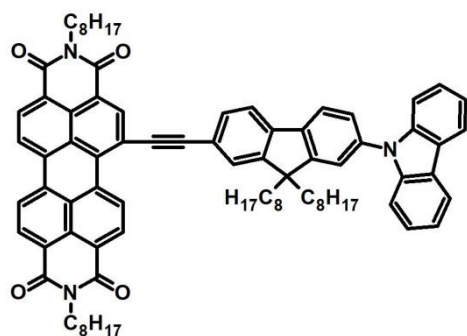
1-((9,9-dioktylfluoren-2-yl)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**81**)



Do reakcji wykorzystano etynyłową pochodną **46** (75 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 74% (109 mg) w postaci czarnego ciała stałego. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ 10.22 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.82-7.76 (m, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.65 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 1H), 7.46-7.37 (m, 3H), 4.29-4.03 (m, 4H), 2.23-2.04 (m, 4H), 2.03-1.86 (m, 2H), 1.51-1.27 (m, 16H), 1.23-1.06 (m, 20H), 0.97 (td, $J_1 = 7.2$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 6H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.82-0.65 (m, 10H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 163.70, 163.50, 163.47, 163.08, 151.50, 151.42, 143.20, 140.04, 138.45, 134.23, 134.05, 133.65, 133.13, 130.96, 130.89, 130.75, 130.64, 128.77, 128.18, 127.95, 127.10, 126.93, 126.60, 126.39, 126.33, 123.33, 123.21, 123.15, 123.09, 122.83, 122.76, 121.93, 120.49, 120.44, 120.23, 120.13, 102.30, 91.48, 55.42, 44.30, 40.33, 37.99, 31.79, 30.82, 30.07, 29.33, 29.29, 28.76, 24.11, 23.94, 23.14, 23.12, 22.61, 14.17, 14.08, 10.66, 10.64. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{71}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1027.6353; znaleziono 1027.6350. Związek **86** nieopisany w literaturze.

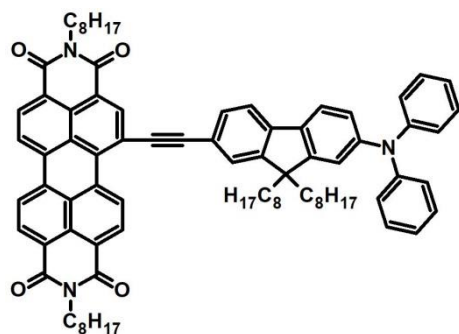
1-((7-(karbazol-9-ylo)-9,9-dioctylofluoren-2-ylo)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo) perylenodiimid (**82**)



Do reakcji użyto etynylową pochodną **48** (104 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 70% (172 mg) w postaci czarnego ciała stałego. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.05 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.46 (dd, $J_1 = 13.5$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz, 2H), 8.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J_1 = 8.1$ Hz, $J_2 = 6.7$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.71 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.1$ Hz, 1H), 7.68-7.63 (m, 2H), 7.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.46-7.40 (m, 2H), 7.34-7.27 (m, 2H), 4.27-4.02 (m, 4H), 2.35-2.10 (m, 4H), 2.08-1.89 (m, 2H), 1.54-1.33 (m, 16H), 1.32-1.14 (m, 20H), 1.05-0.98 (m, 6H), 0.97-0.91 (m, 6H), 0.83-0.76 (m, 10H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 163.54, 163.37, 163.29, 162.93, 153.37, 151.88, 142.31, 140.89, 139.22, 138.29, 137.45, 133.96, 133.83, 133.39, 132.97, 131.23, 130.68, 130.59, 130.50, 128.64, 127.86, 126.72, 126.56, 126.45, 126.10, 126.00, 123.49, 123.20, 123.14, 122.76, 122.67, 121.91, 121.89, 121.69, 120.58, 120.46, 120.43, 120.17, 120.06, 109.77, 102.20, 91.77, 55.82, 44.35, 44.32, 40.26, 38.02, 31.81, 30.86, 30.09, 29.43, 29.32, 28.78, 24.23, 24.14, 23.16, 23.14, 22.62, 14.19, 14.07, 10.66,

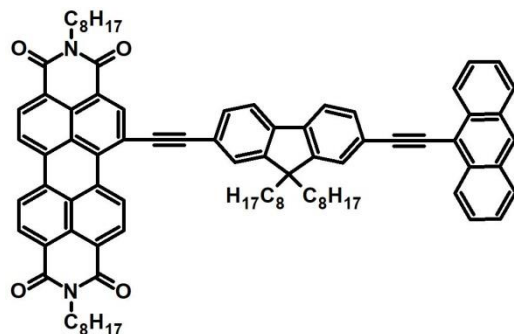
10.64. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{83}H_{89}N_3O_4$ $[M+H]^+$ 1192.6931; znaleziono 1192.6929. Związek **82** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

1-((7-(difenyloamino)-9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**83**)



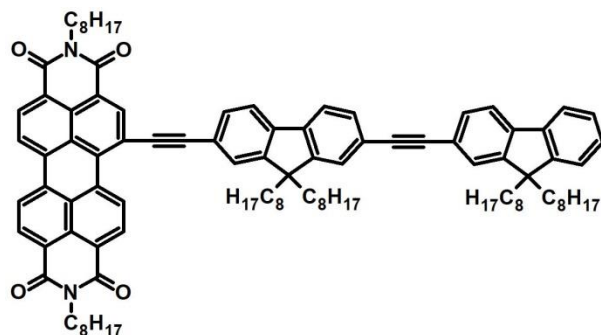
Do reakcji użyto etynylową pochodną **49** (105 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 54% (93 mg) w postaci czarnego ciała stałego. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 10.36 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.74 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.69 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.65-8.56 (m, 3H), 7.75-7.70 (m, 1H), 7.68-7.62 (m, 3H), 7.35-7.26 (m, 4H), 7.22-7.15 (m, 5H), 7.12-7.04 (m, 3H), 4.34-4.09 (m, 4H), 2.13-1.86 (m, 6H), 1.51-1.31 (m, 16H), 1.28-1.07 (m, 20H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 0.93 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 0.83 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.80-0.69 (m, 4H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 163.74, 163.31, 162.97, 162.92, 153.37, 151.88, 142.31, 140.89, 139.21, 138.29, 137.45, 133.95, 133.83, 133.41, 132.98, 131.22, 130.68, 130.61, 130.50, 128.65, 127.86, 126.73, 126.56, 126.45, 126.10, 126.00, 123.54, 123.18, 123.14, 122.73, 122.47, 121.91, 121.89, 121.69, 120.58, 120.46, 120.43, 120.19, 120.02, 109.83, 102.22, 91.74, 55.80, 44.31, 44.32, 40.36, 38.02, 31.77, 30.89, 30.09, 29.33, 29.31, 28.78, 24.43, 24.14, 23.17, 23.15, 22.52, 14.19, 14.08, 10.64, 10.66. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{83}H_{91}N_3O_4$ $[M+H]^+$ 1193.7010; znaleziono 1193.7007. Związek **83** nieopisany w literaturze.

1-((7-((antracen-9-yl)etynylo)-9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**84**)



Do reakcji wykorzystano etynylową pochodną **52** (111 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 77% (136 mg) w postaci czarnego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 10.18 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.61 (t, $J = 9.7$ Hz, 3H), 8.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.40-8.31 (m, 3H), 7.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.81-7.76 (m, 3H), 7.68 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.60-7.53 (m, 2H), 7.50-7.43 (m, 2H), 4.27-4.06 (m, 4H), 2.32-2.18 (m, 4H), 2.10-1.90 (m, 2H), 1.53-1.31 (m, 16H), 1.30-1.11 (m, 20H), 1.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.94 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.90-0.81 (m, 4H), 0.76 (t, $J = 6.5$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 163.63, 163.45, 163.43, 163.05, 151.89, 151.78, 142.38, 140.49, 138.37, 134.06, 133.96, 133.47, 133.13, 132.48, 131.19, 131.16, 131.14, 131.11, 130.77, 130.60, 128.66, 127.92, 127.72, 126.80, 126.68, 126.60, 126.57, 126.52, 126.47, 126.15, 125.96, 125.65, 123.20, 123.18, 123.08, 123.04, 122.98, 122.75, 122.66, 121.87, 120.78, 120.63, 120.18, 117.22, 102.07, 101.81, 91.95, 87.12, 55.71, 44.32, 40.38, 38.04, 31.82, 30.95, 30.87, 30.12, 29.42, 29.35, 28.80, 24.15, 24.10, 23.17, 23.14, 22.63, 14.19, 14.07, 10.68, 10.67. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{87}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1227.6979; znaleziono 1227.7015. Związek **84** opisany w publikacji stanowiącej część badań własnych.

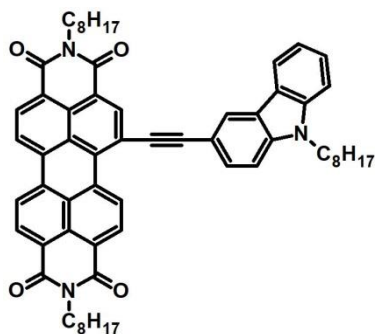
1-((7-((9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-9,9-dioctylofluoren-2-yl)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**85**)



Do reakcji wykorzystano etynylową pochodną **53** (149 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 69% (143 mg) w postaci brązowego ciała stałego. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 10.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.73 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.65-8.54 (m, 3H), 7.86-7.77 (m, 2H), 7.76-7.68 (m, 4H), 7.68-7.55 (m, 4H), 7.41-7.32 (m, 3H), 4.31-4.10 (m, 4H), 2.26-1.93 (m, 10H), 1.53-1.30 (m, 16H), 1.30-1.05 (m, 40H), 1.00 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.89-0.78 (m, 12H), 0.78-0.58 (m, 8H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 163.82, 163.63, 163.61, 163.21, 151.76, 151.47, 151.05, 150.84, 142.45, 141.57, 140.44, 140.15, 138.56, 134.44, 134.29, 133.88, 133.49, 131.08, 131.03, 130.98, 130.92, 130.86, 130.67, 130.37, 128.91, 128.14, 127.56, 127.16, 126.90, 126.77, 126.57, 126.40, 126.37, 126.07, 125.96, 123.49, 123.34, 123.24, 122.95, 122.91,

122.88, 122.08, 121.37, 120.64, 120.49, 120.46, 120.02, 119.70, 101.82, 91.81, 91.35, 90.27, 55.53, 55.18, 44.36, 40.44, 38.01, 31.80, 30.83, 30.06, 29.72, 29.34, 29.29, 29.26, 29.24, 28.76, 24.13, 23.91, 23.74, 23.12, 23.10, 22.61, 14.15, 14.08, 14.06, 10.67, 10.65. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{102}H_{122}N_2O_4$ $[M+H]^+$ 1438.9405; znaleziono 1438.9445. Związek **85** nieopisany w literaturze.

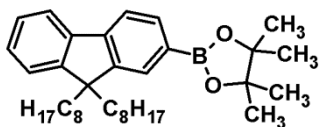
1-((N-oktylokarbazol-3-ylo)etynylo)-N,N-bis(2-etyloheksylo)perylenodiimid (**86**)



Do reakcji użyto etynylową pochodną **47** (55 mg). Produkt otrzymano z wydajnością 43% (56 mg) w postaci czarnego ciała stałego. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.98 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.44 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.33 (t, J = 3.9 Hz, 2H), 8.29-8.22 (m, 2H), 8.13-8.04 (m, 2H), 7.56 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.48 (dd, J_1 = 8.4, J_2 = 1.3 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.36-7.29 (m, 2H), 4.21 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.06-3.81 (m, 4H), 1.98-1.80 (m, 4H), 1.49-1.22 (m, 26H), 1.03-0.86 (m, 15H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 163.52, 163.38, 163.29, 162.86, 140.80, 138.15, 134.22, 133.73, 133.61, 132.05, 131.98, 130.63, 130.51, 130.08, 129.49, 129.16, 128.62, 127.47, 126.72, 126.54, 126.17, 126.08, 124.28, 123.10, 122.90, 122.80, 122.65, 122.43, 122.24, 121.61, 120.86, 120.83, 119.93, 111.64, 109.20, 109.00, 103.78, 90.54, 44.13, 43.26, 37.95, 31.82, 30.81, 29.38, 28.98, 28.71, 24.08, 23.11, 22.64, 20.89, 14.14, 14.09, 11.51, 10.58. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{62}H_{65}N_3O_4$ $[M+H]^+$ 915.4975; znaleziono 915.4980. Związek **86** nieopisany w literaturze.

4.17. Synteza pochodnej 2,2'-bifluorenu na potrzeby etapu *chemistry in silico*

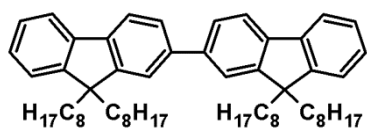
2-(9,9-dioktylofluoren-2-ylo)-4,4',5,5'-tetrametylo-1,3,2-trioksoboran (**87**)



W kolbie dwuszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w gumowe septum, dipol magnetyczny oraz bubbler umieszczono pochodną **8** (2,58 g, 5 mmol) oraz bis(pinakolo)diboran (1,52 g, 6 mmol) w 60 ml DMF'u. Roztwór mieszano i nasycano

intensywnie argonem przez okres 15 minut, po czym do kolby dodano octan potasu (1.47 g, 15 mmol) oraz [PdCl₂(dppf)] (146 mg, 0,2 mmol). Mieszaninę reakcyjną umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze 100 °C przez okres 24 godzin. Po tym czasie, układ ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono grawitacyjnie przez sączek karbowany a pozostały na sączku osad przemyto dwukrotnie chlorkiem metylenu (2 × 10 ml). Uzyskany przesącz odparowano do sucha przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako fazę ruchomą mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 → 5:2 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 83% (2,14 g) w postaci ciemnopomarańczowego gęstego oleju. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.78 – 7.65 (m, 3H), 7.40 – 7.30 (m, 3H), 2.09 – 1.89 (m, 4H), 1.41 (s, 12H), 1.26 – 1.00 (m, 20H), 0.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 0.61 (m, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 151.33, 149.88, 144.13, 140.94, 133.71, 128.85, 127.47, 126.66, 122.94, 120.08, 118.95, 83.69, 55.09, 40.23, 31.79, 30.00, 29.21, 29.19, 24.95, 23.68, 22.59, 14.07.

2-(9,9-dioctylofluoren-2-yl)-9,9-dioctylofluoren (**88**)



W kolbie jednoszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz bubbler umieszczono pochodną **87** (1,5 g, 2,9 mmol) oraz związek **8** (1,5 g, 2,9 mmol) w 50 ml toluenu. Następnie do kolby dodano wodny 2M roztwór K₂CO₃ (10 ml), TBAB (40 mg, 0,12 mmol) oraz [Pd(PPh₃)₄] (116 mg, 0,10 mmol). Uzyskaną mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod refluksiem przez okres 24 godzin w atmosferze gazu obojętnego. Po tym czasie, mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej a następnie poddano ekstrakcji za pomocą octanu etylu. Uzyskaną fazę organiczną zatężono przy pomocy próżniowej wyparki rotacyjnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując jako fazę stacjonarną żel krzemionkowy, natomiast jako fazę ruchomą heksan a kolejno mieszaninę heksan/chlorek metylenu (10:1 v/v). Produkt otrzymano z wydajnością 76% (1,72 g) w postaci bezbarwnego gęstego oleju. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.79-7.74 (m, 4H), 7.66-7.62 (m, 4H), 7.38-7.33 (m, 6H), 2.09-2.02 (m, 8H), 1.27-1.10 (m, 40H), 0.82 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H), 0.74-0.66 (m, 8H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 151.44, 150.99, 140.83, 140.53, 140.30, 126.95, 126.77, 126.03, 122.94, 121.41, 119.83, 119.67, 55.18, 40.35, 31.77, 30.02, 29.21, 29.19, 23.82, 22.57, 14.02.

4.18. Synteza katalizatorów stosowanych do reakcji sprzęgania Sonogashiry

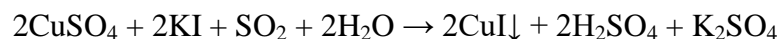
Tetrakis(trifenylofosfina)pallad(0) [314]

W kolbie dwuszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, chłodnicę zwrotną oraz bubbler umieszczono chlorek palladu(II) (0.5 g, 2.82 mmol) oraz PPh_3 (3.7 g, 14.1 mmol, 5 eq) w 75 ml bezwodnego DMSO. Uzyskaną zawiesinę intensywnie nasycano argonem przez okres 10 minut, po czym mieszaninę ogrzewano w temperaturze 140 °C przez godzinę (obserwuje się stopniowe rozpuszczanie PdCl_2 oraz powstawanie jasnożółtego roztworu). Następnie, klarowny roztwór ochłodzono do 120 °C i w strumieniu argonu dodano bezwodny KF (0.41 g, 7.05 mmol). Roztwór mieszano w zadanej temperaturze przez dodatkowe 20 minut, po czym pozostawiono do powolnego ochłodzenia (w miarę stygnięcia mieszaniny reakcyjnej obserwuje się tworzenie krystalicznego osadu barwy żółtej – produkt reakcji). Uzyskany osad oddzielono od roztworu macierzystego poprzez odsączenie pod zmniejszonym ciśnieniem (w strumieniu gazu obojętnego – argonu). Przemyto trzykrotnie bezwodnym eterem dietylowym (3×10 ml) a następnie suszono próżniowo w temperaturze pokojowej przez okres dwóch godzin. Uzyskano z wydajnością 52% produkt reakcji w postaci jasnożółtego drobno krystalicznego ciała stałego. **Temp. topnienia:** 115 °C (dekompozycja).

Trans-dichlorobis(trifenylofosfina)pallad(II)

W kolbie jednoszyjnej o pojemności 150 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną umieszczono PdCl_2 (355 mg, 2 mmol) oraz NaCl (237 mg, 4 mmol) w 40 ml etanolu. Kolbę wraz z zawartością umieszczono w łaźni olejowej i ogrzewano w temperaturze wrzenia aż do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie układ ochłodzono do temperatury 50 °C i dodano sporządzony wcześniej roztwór PPh_3 (1.04 g, 4 mmol) w 50 ml etanolu. Roztwór mieszano intensywnie przez dodatkowe 10 minut, po czym ochłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad (produkt reakcji) odsączono na lejku ze spiekami pod obniżonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną (2×10 ml) oraz etanolem (2×10 ml). Otrzymany osad suszono na powietrzu, otrzymując z wydajnością 87% (1.2 g) produkt reakcji w postaci jasnozielonego ciała stałego.

Jodek miedzi(I) (w oparciu o zmodyfikowaną literaturową procedurę [315])



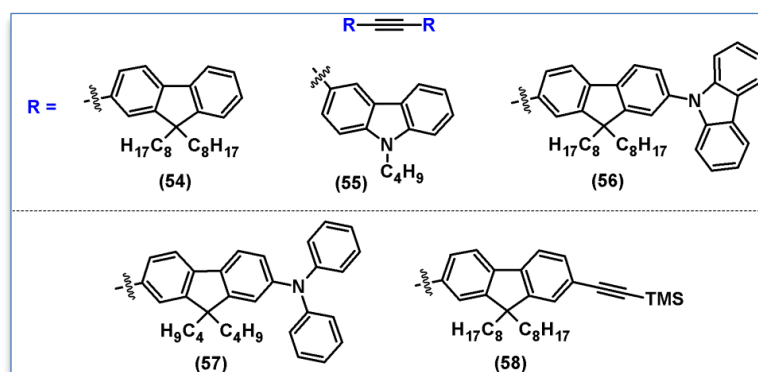
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz chłodnicę zwrotną umieszczono KI (5.8 g, 35.0 mmol) w 20 ml nasyconego, wodnego roztworu SO₂. Roztwór ogrzewano w temperaturze 80 °C przez okres 15 minut, po czym do kolby dodano sporządzony wcześniej, nasycony wodny roztwór CuSO₄ × 5H₂O (8.1 g, 32 mmol). Następnie do kolby dodano około 300 ml roztworu SO₂, aż do odbarwienia się mieszaniny i powstania beżowego osadu. Roztwór wraz z osadem ochłodzono do temperatury pokojowej, a powstały produkt reakcji odsączono na lejku ze spiekem pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto bezwodnym eterem dietylowym (2 × 10 ml). Uzyskano z wydajnością 68% (4.25 g) produkt reakcji w postaci białego (kremowego) ciała stałego.

5. Podsumowanie i wnioski

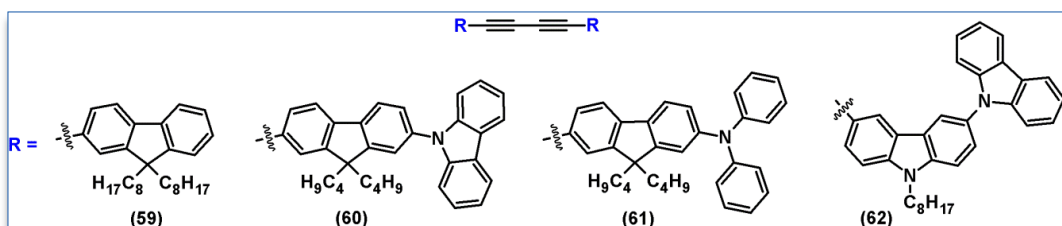
Niniejsza dysertacja była poświęcona projektowaniu, syntezie i badaniu wybranych właściwości złożonych związków zawierających motywy fluorenylowe, karbazyłowe, antracenyłowe i perylenowe połączone ze sobą π -mostkami acetylenowymi lub 1,3-butadiyn-1,4-diolowymi (w kilku przypadkach – podrozdział 3.3.12) tak, by mogły być atrakcyjnymi dla organicznej elektroniki materiałami molekularnymi. Wyniki tak zaplanowanych badań przedstawiono poniżej w punktach.

- 1) W etapie *chemistry in silico*, tj. na podstawie wyników obliczeń DFT wykazano, iż zastosowanie spejsera/mostka acetylenowego do łączenia wybranych motywów aromatycznych lub/i heteroaromatycznych ma decydujący wpływ na efektywność sprzężenia pomiędzy elementami złożonej struktury docelowej. Gdy motywy te łączyć bezpośrednio, sprzężenie pomiędzy nimi byłoby mało efektywne ze względów sterycznych. Połączone fragmenty leżałyby wówczas na różnych, silnie względem siebie skręconych płaszczyznach. Włączenie spejsera pomiędzy motywy eliminuje odpychanie steryczne, a układ, nawet bardzo złożony (rozległy) staje się praktycznie lub w pełni koplanarny (w swej części aromatycznej). Ponadto, na podstawie widm elektronowych wysymulowanych w oparciu o metodę TD-DFT jak i zarejestrowanych eksperymentalnie (celem potwierdzenia słuszności co do zastosowanej metody obliczeniowej) dla dwóch modelowych związków (tj. **54** i **88**) wykazano, iż wprowadzenie łącznika acetylenowego do struktur zawierających motywy aromatyczne wywiera istotny wpływ na właściwości fotofizyczne tych układów.
- 2) W oparciu o procedury literaturowe (niekiedy zmodyfikowane) zsyntezowano kilkadziesiąt półproduktów do konstrukcji układów bardziej złożonych i finalnie związków docelowych. Pochodne te (półprodukty) wybrano ze względu na przyjętą strategię syntezy struktur docelowych – *via* sprzęganie Sonogashiry. Były to jodo-, bromo-, dijodo-, dibromo- pochodne fluorenu, karbazolu, antracenu i perylenu, etynyłowe- i dietynyłowe (wolne lub zabezpieczone grupą TMS) pochodne fluorenu i innych, wymienionych uprzednio układów karbo- i heterocyklicznych.
- 3) Wykorzystując półprodukty przedstawione w punkcie 2 zsyntezowano szereg związków docelowych, które można podzielić na 8 klas:

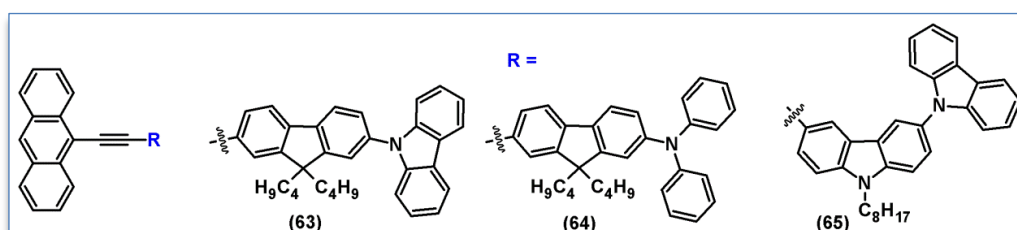
3.1) *Symetryczne, dipodstawione pochodne acetylenu (5 związków), w których podstawniki R pokazano poniżej:*



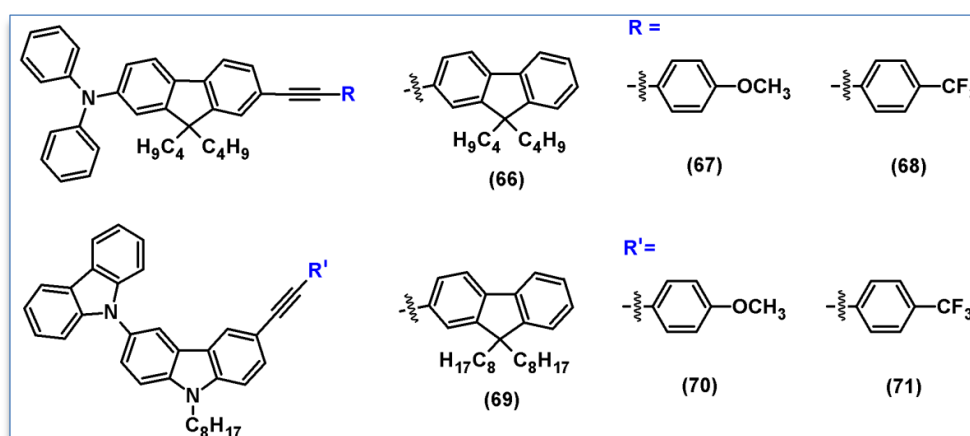
3.2) Symetryczne dipodstawione pochodne 1,3-butadiynu (4 struktury):



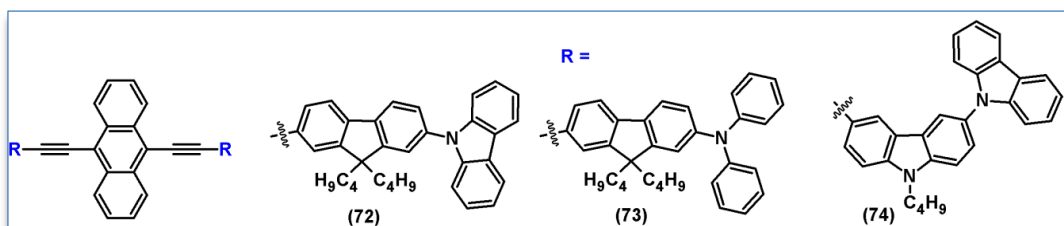
3.3) Pochodne antracenu podstawione w pozycji 9 rozbudowanymi grupami heteroarylowymi (3 związki):



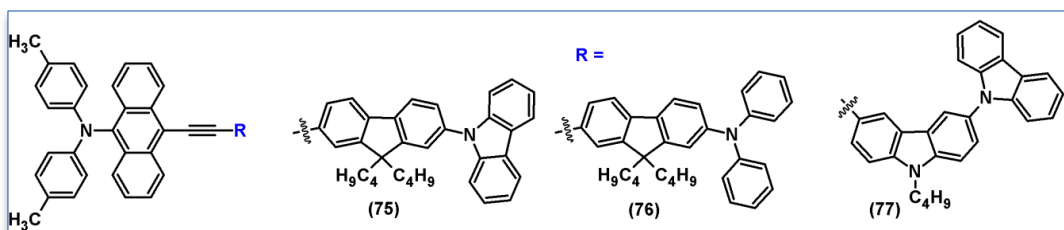
3.4) Pochodne difenyloamino-fluorenu oraz 6,9'-bikarbazolu połączone za pomocą mostka acetylenowego z grupami aryłowymi (6 układów):



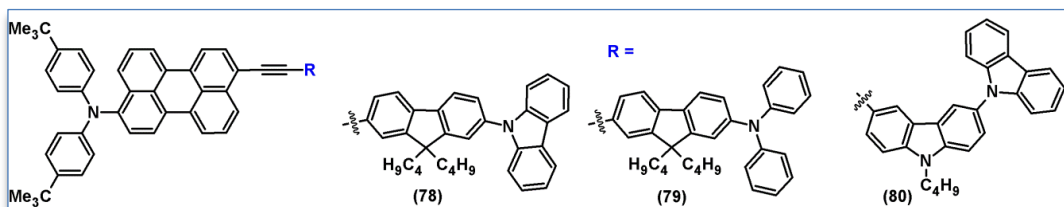
3.5) Pochodne antracenu połączone w pozycjach 9 i 10 ze złożonymi motywami aryłowymi/heteroaryłowymi za pomocą mostka acetylenowego (3 materiały molekularne):



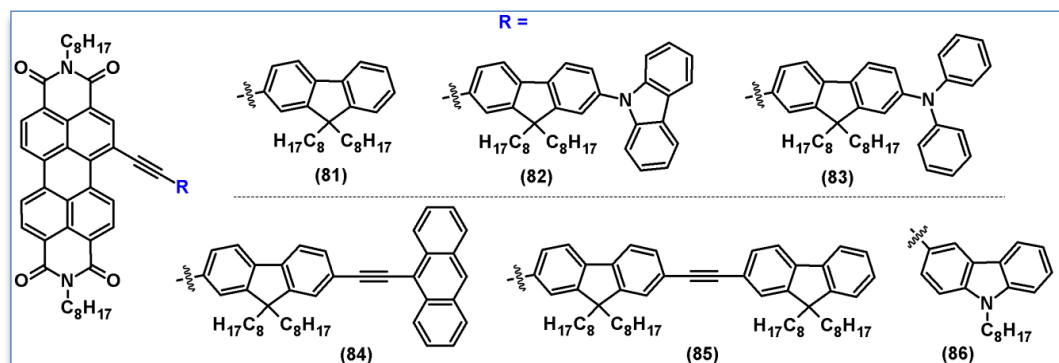
3.6) Pochodne zawierające motyw 9-(ditoliloamino)antracenyłowy połączony ze złożonymi ugrupowaniami arylo/heteroarylo aromatycznymi poprzez łącznik acetylenowy (3 związki):



3.7) Pochodne zawierające motyw 9-(di(p-tert-butylo)amino)perylenowy połączony – poprzez spejser acetylenowy ze złożonymi układami aromatycznymi (3 struktury):



3.8) Pochodne perylenodiimidu połączone (w pozycji 1 motywu PDI), poprzez łącznik acetylenowy, ze złożonymi układami aromatycznymi (6 związków):



- 4) Zbadano właściwości termiczne wybranych półproduktów, wymienionych w punkcie 2. Wyniki pomiarów TGA i DSC pokazały, iż wszystkie półprodukty, łączone w kolejnych etapach w struktury docelowe są wystarczająco trwałe termicznie. Można zatem oczekiwać, iż struktury docelowe będą równie trwałe, a być może trwałość ta jeszcze wzrośnie.
- 5) Określono – za pomocą TGA i DSC – trwałość termiczną oraz procesy przemian fazowych, tj. zeszklenia, topnienia, krystalizacji wszystkich związków docelowych. Wykazano, iż stabilność termiczna jest we wszystkich przypadkach odpowiednia do zastosowań w organicznej elektronice – temperatura początku rozkładu ($T_{5\%}$) była zawsze wyższa niż 200 °C. Ponadto, dokonując porównania trwałości termicznej pierwszej grupy materiałów docelowych (dipodstawione pochodne acetyleny **54** i **57**) względem grupy drugiej (dipodstawione pochodne 1,3-butadiynu **59** i **61**) stwierdzono, iż związki zawierające w strukturze łącznik acetylenowy charakteryzują się wyższym progiem stabilności termicznej (w przybliżeniu o 50 °C) aniżeli ich odpowiedniki z łącznikiem 1,3-butadiyn-1,4-diolowym.
- 6) Przedstawiono propozycję mechanizmu sprzęgania Sonogashiry realizowanego w wersji *one-pot*, tzn. *via in-situ* desililowanie pochodnej etynylowej zabezpieczonej grupą TMS – następcze sprzęganie Sonogashiry. W kluczowym etapie tej kilkuetapowej reakcji anion fluorkowy (pochodzący od TBAF) usuwa grupę TMS jednocześnie generując anion acetylidenowy, który w reakcji z miedzią tworzy acetylenek. Dalsze etapy tej reakcji są już analogiczne jak w wariancie klasycznym.
- 7) Zbadano właściwości optyczne (absorpcyjne oraz emisyjne w roztworze – chlorku metylenu) wybranych półproduktów oraz wszystkich związków docelowych. Dodatkowo, dla materiałów molekularnych **54-86** określono wartość przesunięcia Stokesa. Wykazano, iż określenie właściwości optycznych wybranych półproduktów pomogło w interpretacji właściwości absorpcyjnych struktur docelowych. Przykładowo, analiza widm elektronowych aryloamin zawierających w strukturze motyw antracenu (**29**, **31**) lub perylenu (**30**, **32**), pozwoliła na identyfikację pasm absorpcyjnych przypisanych wyżej wymienionym węglowodorom aromatycznym w znacznie bardziej złożonych strukturach docelowych.
- 8) W przypadku pierwszych czterech grup związków docelowych (tj. symetrycznych pochodnych acetyleny: **54-58**, symetrycznych pochodnych 1,3-butadiynu: **59-62**, niesymetrycznych pochodnych antracenu: **63-65** oraz układów opartych na motywie difenyloamino-fluorenylowym lub 6,9'-bikarbazylowym: **66-71**) zaobserwowano, iż

związki te charakteryzują się występowaniem pasm absorpcyjnych pokrywających widmo zwłaszcza w obszarze bliskiego nadfioletu oraz początkowych długości fal z zakresu części widzialnej (do około 450 nm). Natomiast w przypadku dalszych grup docelowych (5, 6, 7 oraz zwłaszcza 8), układy odznaczały się poszerzonym zakresem absorpcji, który (dla związku **83**) obejmował obszar widma nawet od 250 do 700 nm. Zsyntezowane układy docelowe stanowią emitery światła pokrywające pełną gamę kolorów z zakresu barw podstawowych (od fioletu po czerwień), przy czym związek **54** (pierwszy z grupy symetrycznych acetylenów) emituje światło barwy fioletowej z najdalej zlokalizowanym w obszarze wysokoenergetycznym maksimum pasma emisji (λ_{em}) wynoszącym 394 nm. Natomiast, największe batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji względem wszystkich pozostałych związków docelowych wykazuje układ **83**, dla którego $\lambda_{em} = 657$ nm (emisja światła barwy czerwonej). W obrębie poszczególnych klas badanych związków, układy molekularne zawierające w strukturze podstawnik difenyloaminowy (przykładowo: grupa 3 – związek **64**; grupa 5 – związek **73**), charakteryzują się znacznym przesunięciem batochromowym pasma emisji względem pozostałych materiałów w danej grupie – zawierających motyw karbazylo-fluorenylowy lub 6,9'-bikarbazylowy.

- 9) Dokonano analizy właściwości zsyntezowanych materiałów molekularnych pod kątem relacji struktura a właściwości. Po pierwsze ustalono, iż wyniki badań termicznych półproduktów bardzo dobrze korelują z wynikami analiz termicznych związków docelowych. Te ostatnie, będące wynikiem łączenia motywów obecnych w półproduktach za pomocą π -łączników okazały się być nawet bardziej odporne termicznie, niż ich proste prekursory. Po drugie obecność spejserów (zwłaszcza acetylenowego) pozwoliła na poszerzenie obszaru sprzężenia – uzyskano rozległe, π -elektronowe systemy co miało decydujący wpływ na ich właściwości spektroskopowe.
- 10) Badania pre-aplikacyjne zrealizowane we współpracy z zespołem Pani Prof. Ewy Schab-Balcerzak wykazały, że materiały molekularne piątej grupy docelowej (tj. **72-74**) oraz wybrane układy docelowe ósmej grupy (tj. **81**, **82** i **84**) są wysoce atrakcyjnymi luminoforami dla technologii OLED. Testowane jako komponenty warstw aktywnych niniejsze związki (opisane w publikacji 6 i 17 dorobku naukowego autora dysertacji), stanowią układy o wysokiej stabilności termicznej jak i elektrochemicznej. Badane pod kątem właściwości elektroluminescencyjnych, emitują światło żółto-pomarańczowe (**72-74**) lub czerwone (**81**, **82**, **84**) z zakresu barw podstawowych.

Wyniki uzyskane w niniejszej dysertacji przyczyniły się w znacznym stopniu do zrealizowaniu programu badawczego trzech zadań programu grantu ORGANOMET, zrealizowanego w latach 2015-2018 przez Konsorcjum z udziałem Uniwersytetu Śląskiego i finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (na sumę 8,6 mln zł). Kierownikiem 5 zadań grantu ORGANOMET, realizowanych przez Uniwersytet Śląski był Promotor niniejszej dysertacji. Aktualnie wyniki dysertacji, a ściślej różnego rodzaju dipodstawione acetyleny zsyntezowane w jej ramach są wykorzystywane jako dienofile w reakcjach cykloaddycji do wnętrza perylenu. Badania te są realizowane w ramach projektu OPUS finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2016-2020; 790 000 zł; kierownik – Promotor niniejszej dysertacji).

Rezultaty niniejszej rozprawy były przedmiotem 10 publikacji (spośród 17 zawartych w dorobku naukowym autora pracy doktorskiej), 4 zgłoszeń patentowych, 8 uzyskanych patentów oraz były prezentowane na kilkunastu konferencjach naukowych w formie komunikatów ustnych lub prezentacji graficznych.

6. Wykaz osiągnięć naukowych

Publikacje naukowe

- 1) S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, A. Slodek, S. Kula, J. G. Malecki, J. Malarz, G. Szafraniec, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, S. Pawlus, M. Mierzwa, **M. Matussek**, A. Szlapa, M. Pajak, D. Blach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan. *Molecules*, **2015**, 20, 4565-4593.
- 2) S. Kula, A. Szlapa, J. G. Malecki, A. Maroń, **M. Matussek**, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Domanski, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Filapek. *Opt. Mater.*, **2015**, 47, 118-128.
- 3) G. Szafraniec-Gorol, A. Slodek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, M. Siwy, M. Filapek, **M. Matussek**, D. Zych, S. Mackowski, D. Buczynska, J. Grzelak, K. Erfurt, A. Chrobok, S. Krompiec, *Opt. Mater.*, **2016**, 62, 543-552.
- 4) A. Slodek, **M. Matussek**, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, A. Szlapa, I. Grudzka-Flak, M. Szczurek, J. G. Malecki, A. Maron, E. Schab-Balcerzak, E. M. Nowak, J. Sanetra, M. Olejnik, W. Danikiewicz, S. Krompiec. *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 2500-2508.
- 5) K. Pytlakowska, V. Kozik, **M. Matussek**, M. Pilch, B. Hachuła, K. Kocot. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 42836-42844.
- 6) A. Slodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, G. Szafraniec-Gorol, A. Chrobok, B. Marcol, S. Krompiec, **M. Matussek***. *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 4020-4031.
- 7) M. Filapek, **M. Matussek**, A. Szlapa, S. Kula, M. Pajak. *Electrochim. Acta*, **2016**, 216, 449-456.
- 8) P. Zassowski, S. Golba, L. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, **M. Matussek**, D. Zych, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Lapkowski, A. Slodek, W. Domagala. *Electrochim. Acta*, **2017**, 231, 437-452.
- 9) B. Hachuła, A. Polasz, M. Książek, J. Kusz, V. Kozik, **M. Matussek**, W. Pisarski, *Tetrahedron*, **2017**, 73, 2901-2912.
- 10) B. Czaplinska, A. Maron, J. Grzegorz Malecki, G. Szafraniec-Gorol, **M. Matussek**, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, W. Danikiewicz, R. Musiol, A. Slodek, *Dyes and Pigments*, **2017**, 144, 119-132.
- 11) D. Zych, A. Slodek, **M. Matussek**, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Maślanka, S. Krompiec, S. Kotowicz, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Maćkowski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, *Dyes and Pigments*, **2017**, 146, 331-343.

- 12) S. Krompiec, B. Marcol, D. Zych, A. Kurpanik, W. Danikiewicz, **M. Matussek**, N. Kuznik, *Chemistry Select*, **2017**, 2, 6717-6727.
- 13) D. Zych, A. Kurpanik, A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, G. Szafraniec-Gorol, **M. Matussek**, S. Krompiec, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, W. Danikiewicz, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 15746-15758.
- 14) D. Zych, A. Slodek, **M. Matussek**, M. Filapek, G. Szafraniec-Gorol, S. Krompiec, S. Kotowicz, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, K. Bednarczyk, M. Libera, K. Smolarek, S. Mackowski, W. Danikiewicz, *Chemistry Select*, **2017**, 2, 8221-8233.
- 15) A. Slodek, A. Maroń, M. Pająk, **M. Matussek**, I. Grudzka-Flak, J. G. Małecki, A. Świtlicka, S. Krompiec, W. Danikiewicz, M. Grela, I. Gryca, M. Penkala, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 9622-9631.
- 16) K. Pytlakowska, **M. Matussek**, B. Hachuła, M. Pilch, K. Kornaus, M. Zubko, W. A. Pisarski, *Spectrochim. Acta Part B*, **2018**, 147, 79-86.
- 17) **M. Matussek**, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. G. Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, A. Slodek, *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 590-599.

Zgłoszenia patentowe

- 1) D. Zych, **M. Matussek**, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik, Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania. Nr zgłoszenia: P.419490.
- 2) D. Zych, **M. Matussek**, S. Krompiec, K. Pożoga, A. Kurpanik, Pochodne antracenu w postaci 9-alkoksy-10-bromoantracenów oraz sposób ich otrzymywania. Nr zgłoszenia: P.419491.
- 3) M. Pająk, A. Kurpanik, D. Zych, S. Krompiec, **M. Matussek**, B. Marcol, M. Filapek, Sposób otrzymywania 1',2'-bis(metoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu lub 1',2'-bis(etoksykarbonylo)-1,12-benzoperylenu. Nr zgłoszenia: P. 424414.
- 4) S. Krompiec, G. Szafraniec-Gorol, P. Lodowski, **M. Matussek**, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, 1,2-diarylobenzo[ghi]peryleny oraz sposób ich otrzymywania. Nr zgłoszenia: P. 427053.

Patenty

- 1) C. Pietraszuk, S. Ostrowska, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, **M. Matussek**, S. Krompiec, W. Urbaniak, Sposób otrzymywania biaryli. Nr patentu: P.412926.

- 2) C. Pietraszuk, S. Ostrowska, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, **M. Matussek**, S. Krompiec, W. Urbaniak, Sposób otrzymywania 1,2-diaryloacetylenów. Nr patentu: P.412927.
- 3) C. Pietraszuk, S. Ostrowska, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, **M. Matussek**, S. Krompiec, W. Urbaniak, Nowy dimeryczny kompleks palladu(II) oraz sposób jego wytwarzania. Nr patentu: P.412928.
- 4) C. Pietraszuk, S. Ostrowska, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, **M. Matussek**, S. Krompiec, W. Urbaniak, Nowy dimeryczny kompleks palladu(II) oraz sposób jego wytwarzania. Nr patentu: P.412929.
- 5) G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, A. Szłapa, S. Kula, **M. Matussek**, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, Sposób odzysku palladu z przepracowanych katalizatorów. Nr patentu: P.417336.
- 6) S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, **M. Matussek**, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, Sposób otrzymywania 1,2-bis(fluorenowych) pochodnych acetyleny. Nr patentu: P.411099.
- 7) K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, M. Ciszewski, M. Drzazga, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, **M. Matussek**, A. Słodek, Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) rubidu. Nr patentu: P.419861.
- 8) G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, D. Zych, **M. Matussek**, A. Szłapa-Kula, S. Kula, C. Pietraszuk, P. Żak, Sposób otrzymywania renianu(VII) tetraaminapalladu(II). Nr patentu: P.419866.

Prezentacje ustne oraz graficzne na konferencjach

- 1) **M. Matussek**, A. Szłapa, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Nowe pochodne 9,10-bis(aryloetynylo)antracenu: synteza i właściwości fotofizyczne. POMIĘDZY NAUKAMI ZJAZD FIZYKÓW I CHEMIKÓW „IV ogólnopolska konferencja dla studentów i doktorantów” Chorzów, 18.09.2015 (komunikat ustny).
- 2) **M. Matussek**, A. Szłapa, A. Słodek, I. Grudzka, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Synthesis of fluorene and carbazole derivatives as fluorescent materials for organic electronics. The XXXVIIth symposium "Chromatographic methods of investigating the organic compounds" Szczyrk 11.06-13.06.2014 (poster, udział czynny).
- 3) **M. Matussek**, A. Szłapa, A. Słodek, S. Kula, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Synteza, właściwości, zastosowanie nowej pochodnej 1,3-butadiynu z fluorenylowym oraz

- karbazylowym motywem. "57 Zjazd PTChem i SITPChem" Częstochowa, 14.09-18.09.2014 (poster, udział czynny).
- 4) **M. Matussek**, M. Siedlecka, A. Walus, G. Szafraniec, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Nowa pochodna z fluorenylowym i karbazylowym motywem – synteza, właściwości oraz potencjalne zastosowanie. III ogólnopolska konferencja naukowa pt. „Pomiędzy Naukami – zjazd fizyków i chemików” Chorzów 26.09.2014. (poster, udział czynny).
 - 5) **M. Matussek**, A. Jędrzejowska, M. Siedlecka, A. Walus, S. Krompiec, Nowe luminescencyjne kompleksy Ru(II) z etynyłowymi ligandami fluorenu oraz karbazolu dedykowane organicznej elektronice. "Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem" Wrocław 13.12.2014 (poster, udział czynny).
 - 6) **M. Matussek**, G. Szafraniec-Gorol, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Nowe pochodne 1,3-butadienu z dialkylfluorenem podstawionym aryloaminami: synteza, spektroskopia oraz potencjalne możliwości aplikacyjne. IX SEMINARIUM NAUKOWE „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej” Katowice, 15.05.2015 (poster, udział czynny).
 - 7) **M. Matussek**, A. Jędrzejowska, A. Szłapa, S. Kula, S. Krompiec, Nowa symetryczna pochodna 9,10-dietynyloantracenu z fluorenylowym i karbazylowym motywem. Synteza oraz właściwości optyczne. „58 ZJAZD NAUKOWY PTChem” Gdańsk, 21.09-25.09.2015 (poster, udział czynny).
 - 8) **M. Matussek**, S. Krompiec, Nowe pochodne perylenodiimidu z donorowymi układami zawierającymi motyw fluorenylowy: synteza oraz właściwości fotofizyczne. Toruńska Szkoła Chemii Obliczeniowej „Chemia Organiczna” IV edycja, Supraśl, 11.04-15.04.2016 (poster, udział czynny).
 - 9) **M. Matussek**, S. Krompiec, Nowe niesymetryczne pochodne perylenodiimidu: synteza oraz właściwości fotofizyczne. POMIĘDZY NAUKAMI ZJAZD FIZYKÓW I CHEMIKÓW „V ogólnopolska konferencja dla studentów i doktorantów” Chorzów, 16.09.2016 (poster, udział czynny).
 - 10) **M. Matussek**, S. Krompiec, Synteza oraz właściwości fotofizyczne nowych pochodnych N,N-ditolilo-N-(antracen-9-yl)aminy zawierających motyw fluorenylowy lub karbazylowy. XI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 08-11.04.2018 (poster, udział czynny).

Udział w projektach naukowych

- 1) NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309, „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz

- nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, Uniwersytet Śląski. Realizacja: 2011-2014. (360 000 PLN). Kierownik projektu: Prof. Stanisław Krompiec.
- 2) NCBiR, „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”. Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet Śląski (4 zespoły z Instytutu Chemii i 1 zespół z Instytutu Fizyki), UAM w Poznaniu (jeden zespół), UMK w Toruniu (jeden zespół), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze (jeden zespół), Partner Przemysłowy: Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic. Realizacja: 2014-2016. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania, którego częścią jest niniejszy doktorat: 600 000 PLN (kierownik zadania: Prof. Stanisław Krompiec).
- 3) NCN, Nr grantu: 2016/21/B/ST5/00805, „Cykloaddycja Dielsa-Aldera pod wysokim ciśnieniem: nowe reakcje, nowe zastosowania”, Uniwersytet Śląski. Realizacja: 2017-2019. (790 900 PLN). Kierownik Projektu: Prof. Stanisław Krompiec.

Programy stypendialne

Stypendium w ramach programu „Doktoris – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” Realizacja: 2013-2015.



7. Spis cytowanej literatury

- [1] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **1953**, 50, 64. "A new method of light emission by certain organic compounds"; A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **1953**, 50, 261. "Organic electroluminescence type of emission"; A. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, **1955**, 52, 396. "The mechanism of organic electroluminescence".
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042-2043.
- [3] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913-915.
- [4] D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 29, 950-951.
- [5] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 699-704.
- [6] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid state Commun.*, **1989**, 72, 381-384.
- [7] G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365-377.
- [8] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3610-3616.
- [9] N. T. Kalyania, S. J. Dhoble, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **2012**, 16, 2696-2723.
- [10] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.*, **2006**, 55, 572-582.
- [11] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, 269-217.
- [12] C. H. Chuen, Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 4499-4501.
- [13] A. Perumal, H. Faber, N. Yaacobi-Gross, P. Pattanasattayavong, C. Burgess, S. Jha, M. A. McLachlan, P. N. Stavrinou, T. D. Anthopoulos, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 93-100.
- [14] D. Troadec, G. Veriot, R. Antony, A. Milton, *Synth. Met.*, **2001**, 124, 49-51.
- [15] M. Strukelj, R. H. Jordan, A. Dodabalapur, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1213-1214.
- [16] L.-C. Ko, T.-Y. Liu, C.-Y. Chen, C.-L. Yeh, S.-R. Tseng, Y.-Ch. Chao, H.-F. Meng, S.-C. Lo, P. L. Burn, S.-F. Horng, *Org. Electron.*, **2010**, 11, 1005-1009.
- [17] B. C. Krummacher, V.-E. Choong, M. K. Mathai, S. A. Choulis, F. So, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 113506(1)-113506(3).
- [18] N. Aizawa, Y.-J. Pu, M. Watanabe, T. Chiba, K. Ideta, N. Toyota, M. Igarashi, Y. Suzuri, H. Sasabe, J. Kido, *Nat. Commun.*, **2014**, 5:5756.
- [19] I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26, 1813- 1821.
- [20] *Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices*, **2013**, Część I: Y. Shirota, H. kageyama, „Small molecular weight materials for (opto)electronic applications: overview”, 1-81.

- [21] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz, *Monatsh. Chem.*, **2006**, 137, 811-824.
- [22] T. Yu, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma, *Sci. China Chem.*, **2015**, 58, 907-915.
- [23] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556-4573.
- [24] M. Goes, J. W. Verhoeven, H. Hofstraat, K. Brunner, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 349-358.
- [25] R.-P. Xu, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 9116-9142.
- [26] M. Y. Wong, *J. electron. Mater.*, **2017**, 46, 6246-6281.
- [27] J. Zhang, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 10296-10301.
- [28] A. Dodabalapur, *Solid State Commun.*, **1997**, 102, 259-267.
- [29] B. C. Lin, C. P. Cheng, Z.-Q. You, C.-P. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 66-67.
- [30] W. A. E. Omar, H. Haverinen, O. E. O. Hormi, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 9707-9712.
- [31] N. Zhou, S. Wang, Y. Xiao, X. Li, *J. Lumin.*, **2018**, 196, 40-49.
- [32] C. Yuan, M. Guan, Y. Zhang, Y. Li, S. Liu, Y. Zeng, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 413, 191-196.
- [33] C.Y. Kwong, A.B. Djurisicb, W.C.H. Choy, D. Li, M.H. Xie, W.K. Chan, K.W. Cheah, P.T. Lai, P.C. Chui, *Mater. Sci. Eng. B*, **2005**, 116, 75–81.
- [34] W. M. Su, W. L. Li, Z. R. Hong, M. T. Li, T. Z. Yu, B. Chu, B. Li, Z. Q. Zhang, Z. Z. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 213501(1)-213501(3).
- [35] C.-L. Chiang, M.-F. Wu, D.-C. Dai, Y.-S. Wen, J.-K. Wang, C.-T. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 231-238.
- [36] L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 2378-2380.
- [37] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2281-2283.
- [38] R. C. Chiechi, R. J. Tseng, F. Marchioni, Y. Yang, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 325-328.
- [39] K. Danel, T.-H. Huang, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3860-3865.
- [40] K.-C. Wu, P.-J. Ku, C.-S. Lin, H.-T. Shih, F.-I. Wu, M.-J. Huang, J.-J. Lin, I.-C. Chen, C.-H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 67-75.
- [41] S. Tao, Y. Zhou, C.-S. Lee, S.-T. Lee, D. Huang, X. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 14603-14606.
- [42] S.-L. Lin, L.-H. Chan, R.-H. Lee, M.-Y. Yen, W.-J. Kuo, C.-T. Chen, R.-J. Jeng, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3947-3952.

- [43] G. F. Wang, X. M. Tao, H. M. Huang, *Color. Technol.*, **2005**, 121, 132-138.
- [44] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
- [45] C. A. Young, S. Saowsupa, A. Hammack, A. A. Tangonan, P. Anuragudom, H. Jia, A. C. Jamison, S. Panichphant, B. E. Gnade, T. R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, 41162(1-12).
- [46] U. Giovanella, C. Botta, F. Galeotti, B. Vercelli, S. Battiato, M. Pasini, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 5322-5329.
- [47] Z. M. Geng, G. Sato, K. Marumoto, M. Kijima, *J. Polym. Sci. A*, **2016**, 54, 3454-3461.
- [48] M. S. AlSalhi, J. Alam, L. A. Dass, M. Raja, *Int. J. Mol. Sci.*, **2011**, 12, 2036-2054.
- [49] T. T. Steckler, O. Fenwick, T. Lockwood, M. R. Andersson, F. Cacialli, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 990-996.
- [50] J. J. Intemann, E. S. Hellerich, B. C. Tlach, M. D. Ewan, C. A. Barnes, A. Bhuwarka, M. Cai, J. Shinar, R. Shinar, M. Jeffries-EL, *Macromolecules*, **2012**, 45, 6888-6897.
- [51] F. Dumur, *Org. Electron.*, **2015**, 25, 345-361.
- [52] J. Wang, L. M. Leung, S.-K. SO, C. Y. H. Chan, M. Y. Wong, *Polym. Int.*, **2014**, 63, 1797-1805.
- [53] J. Wang, L. M. Leung, *Dyes and Pigments*, **2013**, 99, 105-115.
- [54] K. A. N. Sachinthan, N. Kaneza, R. Kaudal, E. Manna, M. A. Eastman, B. Sedai, S. Pan, J. Shinar, R. Shinar, T. L. Nelson, *J. Polym. Sci. A*, **2018**, 56, 125-131.
- [55] J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1211-1218.
- [56] G. Rieveschl, F. E. Ray, *Chem. Rev.*, **1938**, 23, 287-389.
- [57] G. Yaqub, E. A. Hussain, M. A. Rehman, B. Mateen, *Asian J. Chem.*, **2009**, 21, 2485-2520.
- [58] H. Wang, P.-Y. Gu, H. Li, J.-H. He, J. Jiang, Y. Ji, Y. Li, Q. Xu, J.-M. Lu, *Dyes and Pigments*, **2018**, 151, 28-34.
- [59] Q. Fang, B. Xu, B. Jiang, H. Fu, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, *Synth. Met.*, **2005**, 155, 206-210.
- [60] N. Xiang, Z. Gao, G. Tian, Y. Chen, W. Liang, J. Huang, Q. Dong, W.-Y. Wong, J. Su, *Dyes and Pigments*, **2017**, 137, 36-42.
- [61] H. Zhao, J. Liao, M. Peng, Y. Wang, W. Zhou, B. Li, S. Shen, Z. Xie, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56, 7145-7149.

- [62] J. Rodríguez-Romero, L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, A. Jiménez-Sánchez, N. Farfán, R. Santillan, *Dyes and Pigments*, **2013**, 98, 31-41.
- [63] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, **2012**, 45, 607-632.
- [64] K. E. Linton, A. L. Fisher, C. Pearson, M. A. Fox, L.-O. Palsson, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 11816-11825.
- [65] S.-I. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 9120-9133.
- [66] L.-A. Lozano-Hernández, J.-L. Maldonado, C. Garcias-Morales, A. E. Roa, O. Barbosa-García, M. Rodríguez, E. Pérez-Gutiérrez, *Molecules*, 2018, 23, 280(1-19).
- [67] G. Sathiyar, E. K. T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu, P. Sakthivel, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 243-252.
- [68] Q. Zhang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 895-900.
- [69] M. Gangopadhyay, S. K. Mukhopadhyay, S. Gayathri, S. Biswas, S. Barman, S. Dey, N. D. P. Singh, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, 4, 1862-1868.
- [70] S.-K. Ku, J.-H. Lee, Y. O, W. Lee, G.-Y. Song, J.-S. Bae, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **2015**, 25, 4304-4307.
- [71] D. H. Jones, J. P. Tellam, S. Bresciani, J. Wojno-Picon, A. W. J. Cooper, N. C. O. Tomkinson, *Synlett*, **2016**, 27, A-F.
- [72] A. R. Katritzky, M. S. Kim, D. Fedoseyenko, K. Widyan, M. Siskin, M. Francisco, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 1111-1114.
- [73] A. I. Kovalev, A. V. Shapovalov, E. V. Sukhorukova, A. M. Sergeev, A. S. Peregudov, A. L. Rusanova, I. A. Khotina, *Mendeleev Commun.*, **2011**, 21, 9-11.
- [74] P.-Z. Chen, H. Zhang, L.-Y. Niu, Y. Zhang, Y.-Z. Chen, H.-B. Fu, Q.-Z. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1700332(1-10).
- [75] H. Wang, F. Liu, Y. Yang, M. Zhang, C. Peng, S. Bo, X. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 1038-1044.
- [76] A. Al Mousawi, P. Garra, F. Dumur, T.-T. Bui, F. Goubard, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Graff, D. Gigmes, J. P. Fouassier, J. Lalevée, *Molecules*, **2017**, 22, 2143(1-14).
- [77] Y. Cakmak, S. Kolemen, M. Buyuktemiz, Y. Dede, S. Erten-Ela, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 4086-4092.
- [78] X. Zhang, L. Chi, S. Ji, Y. Wu, P. Song, K. Han, H. Guo, T. D. James, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17452-17463.

- [79] F. He, H. Xia, S. Tang, Y. Duan, M. Zeng, L. Liu, M. Li, H. Zhang, B. Yang, Y. Ma, S. Liu, J. Shen, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2735-2740.
- [80] R. Abbel, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 4215-4233.
- [81] X. Ni, X. Li, J.-P. Cheng, *Org. Chem. Front.*, **2016**, 3, 170-176.
- [82] H. A. Yemam, A. Mahl, J. S. Tinkham, J. T. Koubek, U. Greife, A. Sellinger, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 8921-8931.
- [83] Y. O. Lee, J.-W. Shin, C. Yi, Y. H. Lee, N.-W. Sohn, C. Kang, J. S. Kim, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 5741-5744.
- [84] T. Zhu, G. He, J. Chang, D. Zhao, X. Zhu, H. Zhu, *Dyes and Pigments*, **2012**, 95, 679-688.
- [85] Z. Chen, J. Zhang, M. Song, J. Yin, G.-A. Yu, S. H. Liu, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 326-329.
- [86] T. Park, S. A. Haque, R. J. Potter, A. B. Holmes, J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, **2003**, 2878-2879.
- [87] Z.-Z. Li, L. Gopala, V. K. R. Tangadanchu, W.-W. Gao, C.-H. Zhou, *Bioorganic Med. Chem.*, **2017**, 25, 6511-6522.
- [88] T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7422-7432.
- [89] L. Q. Bao, P. Ho, R. K. Chitumalla, J. Jang, S. Thogiti, J. H. Kim, *Dyes and Pigments*, **2018**, 149, 25-36.
- [90] M. Irfan, K. D. Belfield, A. Saeed, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 48760-48768.
- [91] F. Hermerschmidt, A. S. Kalogirou, J. Min, G. A. Zissimou, S. M. Tuladhar, T. Ameri, H. Faber, G. Itskos, S. A. Choulis, T. D. Anthopoulos, D. D. C. Bradley, J. Nelson, C. J. Brabec, P. A. Koutentis, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 2358-2365.
- [92] G. Saikia, P. K. Iyer, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 2714-2717.
- [93] X. Feng, J.-Y. Hub, X.-F. Wei, C. Redshaw, T. Yamato, *J. Mol. Struct.*, **2015**, 1086, 216-222.
- [94] Y. Geng, A. Trajkovska, D. Katsis, J. J. Ou, S. W. Culligan, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8337-8347.
- [95] A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk, V. Jankauskas, Gjergji Sini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 13932-13942.
- [96] A. C. Hernandez-Perez, S. K. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12696-12700.
- [97] N. Inukai, T. Kawai, J. Yuasa, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 15159-15168.

- [98] J. Jacob, S. Sax, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Mullen, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9933-9938.
- [99] N. Cho, P. L. Baldeck, G. S. He, D.-H. Hwang, P. N. Prasad, P. Prabhakaran, T.-D. Kim, K.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, 10, 6958-6961.
- [100] J. Wang, X. Xu, J. Peng, C. Yao, *Org. Electron.*, **2017**, 43, 1-8.
- [101] H. Wang, J.-T. Ryu, D. U. Kim, Y. S. Han, L. S. Park, H.-Y. Cho, S.-J. Lee, Y. Kwon, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2007**, 471:1, 279-291.
- [102] Z. Wang, T. Wang, C. Zhang, M. G. Humphrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 12928-12935.
- [103] M. Reig, C. Gozálvez, R. Bujaldon, G. Bagdziunas, K. Ivaniuk, N. Kostiv, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, D. Velasco, *Dyes and Pigments*, **2017**, 137, 24-35.
- [104] M. H. V. Werts, S. Gmouh, O. Mongin, T. Pons, M. Blanchard-Desce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16294-16295.
- [105] M. B. Braiek, F. Aloui, S. Moussa, M. Tounsi, J. Marrot, B. B. Hassine, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 5421-5425.
- [106] S. Tao, Y. Jiang, S.-L. Lai, M.-K. Fung, Y. Zhou, X. Zhang, W. Zhao, C.-S. Lee, *Org. Electron.*, **2011**, 12, 358-363.
- [107] M. A. Afroz, K. K. Sonigara, T. B. Raju, S. S. Soni, P. K. Iyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 28579-28587.
- [108] Y. Hua, L. T. L. Lee, C. Zhang, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 13848-13855.
- [109] E. Skuodis, A. Tomkeviciene, R. Reghu, L. Peculyte, K. Ivaniuk, D. Volyniuk, O. Bezvikonnyi, G. Bagdziunas, D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, *Dyes and Pigments*, **2017**, 139, 795-807.
- [110] C.-C. Chang, H. Yueh, C.-T. Chen, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2702-2705.
- [111] G. Bagdziunas, G. Grybauskaite, N. Kostiv, K. Ivaniuk, D. Volyniuk, A. Lazauskas, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 61544-61554.
- [112] R. Chavez III, M. Cai, B. Tlach, D. L. Wheeler, R. Kaudal, A. Tsyrenova, A. L. Tomlinson, R. Shinar, J. Shinar, M. Jeffries-EL, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 3765-3773.
- [113] J. Chen, X. Deng, D. Yang, E. Huo, Y. Chen, Y. Huang, Z. Lu, *Asian J. Chem.*, **2014**, 26, 5959-5966.
- [114] S. Aghazada, P. Gao, A. Yella, G. Marotta, T. Moehl, J. Teuscher, J.-E. Moser, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 6653-6659.

- [115] P. Bovonsombat, P. Teecomegaet, P. Kulvaranon, A. Pandey, K. Chobtumskul, S. Tungsirirurp, P. Sophanpanichkul, S. Losuwanakul, D. Soimaneewan, P. Kanjanwongpaisan, P. Siricharoensang, S. Choosakoonkriang, *Tetrahedron*, **2017**, 73, 6564-6572.
- [116] Z. Fang, R. D. Webster, M. Samoc, Y.-H. Lai, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 17914-17917.
- [117] G. Ting, Y. Wei, Y. Lei, H. Liwen, C. Yong, *patent chiński*, **2017**, CN106366067.
- [118] D. W. Price, J. M. Tour, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3131-3156.
- [119] C. L. Devi, K. Yesudas, N. S. Makarov, V. J. Rao, K. Bhanuprakash, J. W. Perry, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3730-3744.
- [120] L. Zhang, G. Wen, Q. Xiu, L. Guo, J. Deng, C. Zhong, *J. Coord. Chem.*, **2012**, 65, 1632-1644.
- [121] W. Y. Huang, S. Y. Huang, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10355-10365.
- [122] C. Chakraborty, M. K. Bera, U. Rana, S. Malik, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 13123-13126.
- [123] Z. Ji, Y. Li, T. M. Pritchett, N. S. Makarov, J. E. Haley, Z. Li, M. Drobizhev, A. Rebane, W. Sun, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 2479-2491.
- [124] S. Liang, A. V. Subrahmanyam, M. Khadem, Y. Zhao, A. Adronov, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 25733-25740.
- [125] S. Kajigaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, T. Tanaka, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 439-443.
- [126] S. N. Islam, A. Sil, S. K. Patra, *Dalton trans.*, **2017**, 46, 5918-5929.
- [127] V. K. Chaikovskii, V. D. Filimonov, A. A. Funk, V. I. Skorokhodov, V. D. Ogorodnikov, *Russ. J. Org. Chem.*, **2007**, 43, 1297-1302.
- [128] V. K. Chaikovski, V. D. Filimonov, A. Yu. Yagovkin, V. D. Ogorodnikov, *Russ. Chem. Bull.*, **2001**, 50, 2411-2415.
- [129] M. Majchrzak, M. Grzelaka, B. Marciniak, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14, 9406-9415.
- [130] L. Hoyong, K. Minjun, K. H. Joon, H. Wanpyo, K. Kongkyeom, *patent chiński*, **2016**, CN105601621.
- [131] G. V. Baryshnikov, P. Gawrys, K. Ivaniuk, B. Witulski, R. J. Whitby, A. Al-Muhammad, B. Minaev, V. Cherpak, P. Stakhira, D. Volyniuk, G. Wiosna-Salyga, B. Luszczynska, A. Lazauskas, S. Tamulevicius, J. V. Grazulevicius, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 5795-5805.
- [132] M. Y. Wong, G. J. Hedley, G. Xie, L. S. Kölln, I. D. W. Samuel, A. Pertegás, H. J. Bolink, E. Zysman-Colman, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 6535-6542.

- [133] C. Liu, R. Dai, G. Yao, Y. Deng, *J. Chem. Res.*, **2014**, 38, 593-596.
- [134] Z. Li, X. Sun, L. Wang, Y. Li, Y. Ma, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21, 496-501.
- [135] X.-L. Li, W. Wu, X.-H. Fan, L.-M. Yang, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 12091-12095.
- [136] J. S. Park, S.-H. Jin, Y.-S. Gal, J. H. Lee, J. W. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2012**, 567, 102-109.
- [137] W. Yuechu, S. Wenzhi, W. Zhangchao, *patent chiński*, **2016**, CN105523990.
- [138] S. Wu, Y. Liu, G. Yu, J. Guan, C. Pan, Y. Du, X. Xiong, Z. Wang, *Macromolecules*, **2014**, 47, 2875-2882.
- [139] K. Sachiko, O. Nobuharu, N. Harue, K. Kumi, S. Satoshi, E. Masakazu, N. Ryoji, *patent: Światowa Organizacja Własności Intelektualnej*, **2006**, WO2006104221.
- [140] M. S. Naykode, V. T. Humne, P. D. Lokhande, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 2392-2396.
- [141] M. S. Yusubov, E. N. Tveryakova, E. A. Krasnokutskaya, I. A. Perederyna, V. V. Zhdankin, *Synth. Commun.*, **2007**, 37, 1259-1265.
- [142] D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, *Green Chem.*, **2004**, 6, 110-113.
- [143] E. F. Damit, N. Nordin, A. Ariffin, K. Sulaiman, *Journal of Chemistry*, **2016**, 1-14.
- [144] A. K. Mohanakrishnan, C. Prakash, N. Ramesh, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 3242-3247.
- [145] T. Kumchoo, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *Chem. Asian J.*, **2010**, 5, 2162-2167.
- [146] Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, T. Shimada, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6957-6960.
- [147] S. Kei, K. Satoshi, O. Tomonori, S. Masanobu, *patent amerykański*, **2012**, US2012302675.
- [148] Q.-Q. Chen, F. Liu, Z. Ma, B. Peng, W. Wei, W. Huang, *Chem. Lett.*, **2008**, 2, 178-179.
- [149] H. Zhao, Y. Wang, Z. Liu, B. Dai, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 13161-13166.
- [150] Y. O. Lee, J.-W. Shin, C. Yi, Y. H. Lee, N.-W. Sohn, C. Kang, J. S. Kim, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 5741-5744.
- [151] D. Y. Kim, J. Kang, S. E. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Luminescence*, **2017**, 32, 1180-1185.
- [152] M. Hu, Q. Xu, Y. Jiang, H. Mu, L. Gao, P. Hu, J. Huang, J. Su, *Dyes and Pigments*, **2018**, 150, 185-192.
- [153] H. Thiem, P. Strohmriegl, S. Setayesh, D. de Leeuw, *Synth. Met.*, **2006**, 156, 582-589.
- [154] G.-P. Chang, K.-H. Hsieh, *Thin Solid Films*, **2013**, 527, 291-298.
- [155] J. Liao, Y. Xu, H. Zhao, Q. Zong, Y. Fang, *Org. Electron.*, **2017**, 49, 321-333.

- [156] J.-F. Huang, J.-M. Liu, L.-L. Tan, Y.-F. Chen, Y. Shen, L.-M. Xiao, D.-B. Kuang, C.-Y. Su, *Dyes and Pigments*, **2015**, 114, 18-23.
- [157] T.-C. Lin, Y.-H. Lee, B.-R. Huang, C.-L. Hu, Y.-K. Li, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 4935-4949.
- [158] K. R. Yoon, S.-O. Ko, S. M. Lee, H. Lee, *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, 567-573.
- [159] C. D. Andrade, C. O. Yanez, L. Rodriguez, K. D. Belfield, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 3975-3982.
- [160] D. Li, Y. Feng, J. Lin, M. Chen, S. Wang, X. Wang, H. Sheng, Z. Shao, M. Zhu, X. Meng, *Sens. Actuators B*, **2016**, 222, 483-491.
- [161] G. Zheng, Z. Wang, L. Tang, P. Lu, W. P. Weber, *Sens. Actuators B*, **2007**, 122, 389-394.
- [162] A. Helal, H.-S. Kim, *Spectrochim. Acta A*, **2013**, 105, 273-279.
- [163] K. S. Min, R. Manivannan, Y.-A Son, *Sens. Actuators B*, **2018**, 261, 545-552.
- [164] C. M. Byron, T. C. Werner, *J. Chem. Ed.*, **1991**, 68, 433-436.
- [165] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 248-263.
- [166] D. Han, H. Lu, W. Li, Y. Li, S. Feng, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 56489-56495.
- [167] N. Balamurugan, A. Arulchakkaravarthi, P. Ramasamy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **2006**, 568, 767-771.
- [168] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1885-1898.
- [169] T. Serevicius, P. Adomenas, O. Adomeniene, K. Karpavicius, J. Bucevicius, R. Komskis, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Jursenas, *Dyes and Pigments*, **2015**, 122, 147-159.
- [170] G. Haykir, M. Aydemir, S. H. Han, S. Gumus, G. Hizal, J. Y. Lee, F. Turksoy, *Org. Electron.*, **2018**, 59, 319-329.
- [171] Y.-H. Kim, H.-C. Jeong, S.-H. Kim, K. Yang, S.-K. Kwon, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1799-1805.
- [172] J. Y. Song, S. B. Lee, S. J. Lee, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Thin Solid Films*, **2015**, 577, 42-48.
- [173] P. Raghunath, M. A. Reddy, C. Gouri, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 1152-1162.
- [174] C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 9101-9110.

- [175] C.-L. Mai, T. Moehl, Y. Kim, F.-Y. Ho, P. Comte, P.-C. Su, C.-W. Hsu, F. Giordano, A. Yella, S. M. Zakeeruddin, Chen-Yu Yeh, M. Gratzel, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 35251-35257.
- [176] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7416-7444.
- [177] B. Shaik, J. H. Park, T. K. An, Y. R. Noh, S. B. Yoon, C. E. Park, Y. J. Yoon, Y.-H. Kim, S.-G. Lee, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 8191-8198.
- [178] M. Planells, M. Pizzotti, G. S. Nichol, F. Tessore, N. Robertson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 23404-23411.
- [179] J. H. Kim, J. Y. Noh, I. H. Hwang, J. Kang, J. Kim, C. Kim, *Tetrahedron lett.*, **2013**, 54, 2415-2418.
- [180] J. Xu, G. Niu, X. Wei, M. Lan, L. Zeng, J. M. Kinsella, R. Sheng, *Dyes and Pigments*, **2017**, 139, 166-173.
- [181] P. Schuster, E. Brubaker, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **2016**, 63, 1942-1954.
- [182] G. Prakash, M. Boopathy, R. Selvam, S. J. Kumar, K. Subramanian, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 1037-1045.
- [183] M. W. Mullaney, C. H. Hwang, A. G. Newsome, X. Wei, U. Tanouye, B. Wan, S. Carlson, N. J. Barranis, E. Ainmhire, W.-L. Chen, K. Krishnamoorthy, J. White, R. Blair, H. Lee, J. E. Burdette, P. K. Rathod, T. Parish, S. Cho, S. G. Franzblau, B. T. Murphy, *ACS Infect. Dis.*, **2015**, 1, 168-174.
- [184] S. Venitt, C. Crofton-Sleigh, M. Agbandje, T. C. Jenkins, S. Neidle, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 3748-3752.
- [185] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 2386-2407.
- [186] Q. Yan, D. Zhao, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 3426-3429.
- [187] M. Yi, J. Yi, J. Wang, L. Wang, W. Gao, Y. Lin, Q. Luo, H. Tan, C.-Q. Ma, H. Wang, *Dyes and Pigments*, **2017**, 139, 498-508.
- [188] J. Yi, J. Wang, Y. Lin, W. Gao, Y. Ma, H. Tan, H. Wang, C.-Q. Ma, *Dyes and Pigments*, **2017**, 136, 335-346.
- [189] R. R. Reghu, H. K. Bisoyi, J. V. Grazulevicius, P. Anjukandi, V. Gaidelis, V. Jankauskas, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7811-7819.
- [190] A. V. Mumyatov, L. I. Leshanskaya, D. V. Anokhin, N. N. Dremova, P. A. Troshin, *Mendeleev Commun.*, **2014**, 24, 306-307.
- [191] J. Liu, N. Zheng, Z. Hu, Z. Wang, X. Yang, F. Huang, Y. Cao, *Sci. China Chem.*, **2017**, 60, 1136-1144.

- [192] E. Kozma, D. Kotowski, S. Luzzati, M. Catellani, F. Bertini, A. Famulari, G. Raos, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 9185-9188.
- [193] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 962-1052.
- [194] G. Li, Y. Zhao, J. Li, J. Cao, J. Zhu, X. W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 196-203.
- [195] Q. Wei, W. Wang, E. Zhou, X.-P. Liu, M.-H. Liang, K. Deng, J.-K. Yang, P. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 504, 58-67.
- [196] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 436-449.
- [197] Y. Shao, G.-Z. Yin, X. Ren, X. Zhang, J. Wang, K. Guo, X. Li, C. Wesdemiotis, W.-B. Zhang, S. Yang, M. Zhu, B. Sun, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 6530-6537.
- [198] X. Liu, H. Zhai, S. Zhang, J. Fu, Y. Huang, *Sens. Actuators B.*, **2017**, 243, 500-506.
- [199] W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *Org Lett.*, **2006**, 8, 867-870.
- [200] T. B. Singh, S. Erten, S. Gunes, C. Zafer, G. Turkmen, B. Kuban, Y. Teoman, N.S. Sariciftci, S. Icli, *Org. Electron.*, **2006**, 7, 480-489.
- [201] S.-y. Sekida, T. Kameyama, T. Koga, S. Hadano, S. Watanabe, Y. Niko, *J. Photochem. Photobiol.*, **2018**, 364, 16-21.
- [202] A. K. Le, J. A. Bender, D. H. Arias, D. E. Cotton, J. C. Johnson, S. T. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 814-826.
- [203] J. van Herrikhuyzen, A. Syamakumari, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10021-10027.
- [204] J. M. Lim, P. Kim, M.-C. Yoon, J. Sung, V. Dehm, Z. Chen, F. Würthner, D. Kim, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 388-397.
- [205] B. Dhokale, T. Jadhav, Y. Patil, R. Misra, *Dyes and Pigments*, **2016**, 134, 164-170.
- [206] C. Kaufmann, D. Bialas, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 9986-9995.
- [207] S. Nakazono, S. Easwaramoorthi, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 5426-5429.
- [208] X. Li, H. Wang, J. A. Schneider, Z. Wei, W.-Y. Lai, W. Huang, F. Wudl, Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 2781-2785.
- [209] K. Kumar, G. Bhargava, S. Kumar, P. Singh, *Synlett*, **2018**, 29, 1693-1699.
- [210] F. Würthner, C. Bauer, V. Stepanenko, S. Yagai, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1695-1698.

- [211] E. Lucenti, C. Botta, E. Cariati, S. Righetto, M. Scarpellini, E. Tordin, R. Ugo, *Dyes and Pigments*, **2013**, 96, 748-755.
- [212] H.-Y. Tsai, C.-W. Chang, K.-Y. Chen, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 884-888.
- [213] J. Feng, W. Jiang, Z. Wang, *Chem. Asian J.*, **2018**, 13, 20-30.
- [214] E. Kozma, D. Kotowski, M. Catellani, S. Luzzati, A. Famulari, F. Bertini, *Dyes and Pigments*, **2013**, 99, 329-338.
- [215] G. Li, Y. Zhao, J. Li, J. Cao, J. Zhu, X. W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 196-203.
- [216] B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6363-6366.
- [217] Y. Wang, L. Zhang, G. Zhang, Y. Wu, S. Wu, J. Yu, L. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 3218-3222.
- [218] L. Cao, L. Xu, D. Zhang, Y. Zhou, Y. Zheng, Q. Fu, X.-F. Jiang, F. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, **2017**, 682, 133-139.
- [219] K.-R. Wang, H.-W. An, R.-X. Rong, Z.-R. Cao, X.-L. Li, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35, 727-734.
- [220] H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 834-871.
- [221] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 3313-3315.
- [222] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 259-263.
- [223] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 253-257.
- [224] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16 (50), 4467 – 4470.
- [225] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5084-5121.
- [226] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2632-2657.
- [227] G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3054-3131.
- [228] C. Dash, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1608-1618.
- [229] F. Zhu, P. Zhao, Q. Li, D. Yang, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 859, 92-98.
- [230] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874-922.
- [231] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4176-4211.
- [232] A. M. Thomas, A. Sujatha, G. Anilkumar, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 21688-21698.
- [233] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, 46-49.
- [234] Q. Chen, F. Gao, H. Tang, M. Yao, Q. Zhao, Y. Shi, Y. Dang, C. Cao, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 3730-3736.

- [235] B. M. Choudary, S. Madhi, M. L. Kantam, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2292-2293.
- [236] L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 133-173.
- [237] X. Wang, Y. Song, J. Qu, Y. Luo, *Organometallics*, **2017**, 36, 1042-1048.
- [238] J. Gil-Moltó, C. Nájera, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1874-1882.
- [239] M. García-Melchor, M. C. Pacheco, C. Nájera, A. Lledós, G. Ujaque, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 135-144.
- [240] R. Salvio, M. Moliterno, M. Bella, *Asian J. Org. Chem.*, **2014**, 3, 340-351.
- [241] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 1783-1826.
- [242] V. P. Boyarskiy, D. S. Ryabukhin, N. A. Bokach, A. V. Vasilyev, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 5894-5986.
- [243] I.-T. Trotus, T. Zimmermann, F. Schuth, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 1761-1782.
- [244] D. Wang, S. Gao, *Org. Chem. Front.*, **2014**, 1, 556-566.
- [245] A. O. King, N. Yasuda, *Topics in Organometallic Chemistry*, **2004**, 6, 205-245, Springer, Berlin, Heidelberg.
- [246] A. Tigreros, A. Ortiz, B. Insuasty, *Dyes and Pigments*, **2014**, 111, 45-51.
- [247] C.-J. Tan, C.-S. Yang, Y.-C. Sheng, H. W. Amini, H.-H. G. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 21272-21284.
- [248] C. Ji, L. Yin, L. Wang, T. Jia, S. Meng, Y. Sun, Y. Li, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 4019-4026.
- [249] M. Stefko, M. D. Tzirakis, B. Breiten, M.-O. Ebert, O. Dumele, W. B. Schweizer, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. T. Beels, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 12693-12704.
- [250] V. Joseph, K. R. J. Thomas, S. Sahoo, M. Singh, J.-H. Jou, *Dyes and Pigments*, **2018**, 151, 310-320.
- [251] A. Tigreros, V. Dhas, A. Ortiz, B. Insuasty, N. Martín, L. Echegoyen, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **2014**, 121, 61-68.
- [252] J. Shin, N. S. Kang, T. W. Lee, M. J. Cho, J. M. Hong, B.-K. Ju, D. H. Choi, *Org. Electron.*, **2014**, 15, 1521-1530.
- [253] S. H. Lee, T. Nakamura, T. Tsutsui, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2005-2007.
- [254] J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1211-1218.
- [255] Y. Wu, H. Guo, T. D. James, J. Zhao, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 5685-5695.

- [256] C.-H. Ku, C.-H. Kuo, C.-Y. Chen, M.-K. Leung, K.-H. Hsieh, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 1296-1301.
- [257] X. Ma, J. Jiao, J. Yang, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, *Polymer*, **2012**, 53, 3894-3899.
- [258] L. Li, N. Yuan, P. Wang, Y. Wu, Y. Song, Z. Chen, C. He, *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, 25, 872-877.
- [259] J.-W. Park, P. Kang, H. Park, H.-Y. Oh, J.-H. Yang, Y.-H. Kim, S.-K. Kwon, *Dyes and Pigments*, **2010**, 85, 93-98.
- [260] Y. Lin, Y. Chen, T.-L. Ye, Z.-K. Chen, Y.-F. Dai, D.-G. Ma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2012**, 230, 55-64.
- [261] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2337-2364.
- [262] Y. Wang, L. Zhang, G. Zhang, Y. Wu, S. Wu, J. Yu, L. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 3218-3222.
- [263] R. Mishra, J. M. Lim, M. Son, P. Panini, D. Kim, J. Sankar, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5776-5786.
- [264] D. Stern, N. Finkelmeier, D. Stalke, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2113-2115.
- [265] C. Beyer, H.-A. Wagenknecht, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 2752-2755.
- [266] P. Rajamalli, P. Gandeepan, M.-J. Huang, C.-H. Cheng, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3329-3335.
- [267] E. Torres, M. N. Berberan-Santos, M. J. Brites, *Dyes and Pigments*, **2015**, 112, 298-304.
- [268] X. Ma, E. A. Azeem, X. Liu, Y. Cheng, C. Zhu, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 1076-1084.
- [269] T. T. T. Bui, S. Park, M. Jahandar, C. E. Song, S. K. Lee, J.-C. Lee, S.-J. Moonac, W. S. Shin, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 61284-61291.
- [270] S. Maruyama, X.-T. Tao, H. Hokari, T. Noh, Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, H. Suzuki, T. Watanabe, S. Miyata, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 893-898.
- [271] T. Zdobinsky, P. S. Maiti, R. Klajn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2711-2714.
- [272] M. S. Khan, M. R. A. Al-Mandhary, M. K. Al-Suti, B. Ahrens, M. F. Mahon, L. Male, P. R. Raithby, C. E. Boothby, A. Köhler, *Dalton Trans.*, **2003**, 74-84.
- [273] Q.-Q. Chen, F. Liu, Z. Ma, B. Peng, W. Wei, W. Huang, *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 178-179.
- [274] P. M. Alvey, R. J. Ono, C. W. Bielawski, B. L. Iverson, *Macromolecules*, **2013**, 46, 718-726.
- [275] S. Qiu, C. Zhang, R. Qiu, G. Yin, J. Huang, *Adv. Synth. Catal.*, **2018**, 360, 313-321.

- [276] F. S. Goodson, D. K. Panda, S. Ray, A. Mitra, S. Guha, S. Saha, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 4797-4803.
- [277] F. Friscourt, G.-J. Boons, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 4936-4939.
- [278] E. Merkul, D. Urselmann, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 238-242.
- [279] F. Klukas, A. Grunwald, F. Menschel, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, 10, 672-679.
- [280] Q. Zheng, R. Hua, J. Jiang, L. Zhang, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 8252-8256.
- [281] O. Monroy, L. Fomina, M. E. Sanchez-Vergara, R. Gavino, A. Acosta, J. Ramon, A. Bada, R. Salcedo, *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1171, 45-53.
- [282] K. R. J. Thomas, N. Kapoor, M. N. K. P. Bolisetty, J.-H. Jou, Y.-L. Chen, Y.-C. Jou, *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 3921-3932.
- [283] W. Park, D. C. Shin, S. H. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, **2011**, 26, 034002.
- [284] K. Yoshida, H. Nakanotani, C. Adachi, *Org. Electron.*, **2016**, 31, 287-294.
- [285] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [286] M. E. Casida, J. M. Seminario, "Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry", Elsevier, Amsterdam, **1996**, 4, 391.
- [287] Chemcraft: <https://www.chemcraftprog.com>
- [288] S. Xu, H.-H. Chen, J.-J. Dai, H.-J. Xu, *Org Lett.*, **2014**, 16, 2306-2309.
- [289] O. Mongin, M. Sankar, M. Charlot, Y. Mir, M. Blanchard-Des, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 6474-6478.
- [290] Q. Li, H. Guo, L. Ma, W. Wu, Y. Liu, J. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 5319-5329.

- [291] M. S. Naykode, V. T. Humne, P. D. Lokhande, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 2392-2396.
- [292] E. F. Damit, N. Nordin, A. Ariffin, K. Sulaiman, *J. Chem.*, **2016**, 1-14.
- [293] B. Maji, K. Kumar, K. Muniyappa, S. Bhattacharya, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 8335-8348.
- [294] M. Verswyvel, P. Verstappen, L. De Cremer, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. A*, **2011**, 49, 5339-5349.
- [295] Z. Pokladek, N. Ripoche, M. Betou, Y. Trolez, O. Mongin, J. Olesiak-Banska, K. Matczyszyn, M. Samoc, M. G. Humphrey, M. Blanchard-Desce, F. Paul, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 10155-10167.
- [296] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 5872-5875.
- [297] N. Lin, X. Y. Liu, Y. Y. Diao, H. Xu, C. Chen, X. Ouyang, H. Yang, W. Ji, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 361-368.
- [298] M. Lian, Y. Yu, J. Zhao, Z. Huang, X. Yang, G. Zhou, Z. Wu, D. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9523-9535.
- [299] J. Y. Kim, H.-M. Kim, J.-E. Lee, T.-D. Kim, N. S. Baek, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, 14, 6331-6336.
- [300] M. Verswyvel, P. Verstappen, L. De Cremer, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. A*, **2011**, 49, 5339-5349.
- [301] T. H. Xu, R. Lu, X. P. Qiu, X. L. Liu, P. C. Xue, C. H. Tan, C. Y. Bao, Y. Y. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4014-4020.
- [302] A. Brzeczek, P. Ledwon, P. Data, P. Zassowski, S. Golba, K. Walczak, M. Lapkowski, *Dyes and Pigments*, **2015**, 113, 640-648.
- [303] T. Zhao, Z. Liu, Y. Song, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 7422-7432.
- [304] K. Brunner, A. van Dijken, H. Borner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6035-6042.
- [305] Z. H. Li, M. S. Wong, Y. Tao, J. Lu, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3285-3293.
- [306] J.-Z. Cheng, C.-C. Lin, P.-T. Chou, A. Chaskar, K.-T. Wong, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 734-739.
- [307] C.-N. Chuang, H.-J. Chuang, Y.-X. Wang, S.-H. Chen, J.-J. Huang, M.-k. Leung, K.-H. Hsieh, *Polymer*, **2012**, 53, 4983-4992.
- [308] M. Irfan, K. D. Belfield, A. Saeed, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 48760-48768.
- [309] I. Bottero, J. Huck, T. Kosikova, D. Philp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 6723-6726.
- [310] S. N. Islam, A. Sil, S. K. Patra, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5918-5929.

- [311] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15071-15082.
- [312] E. Kovalski, M. Korb, A. Hildebrandt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 671-675.
- [313] A. Jiménez-Sánchez, I. Isunza-Manrique, G. Ramos-Ortiz, J. Rodríguez-Romero, N. Farfán, R. Santillan, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 4314-4324.
- [314] M. R. Mason, J. O. Verkade, *Organometallics*, **1992**, 11, 2212-2220.
- [315] G. P. Shevchenko, I. Yu. Piskunovich, V. A. Zhuravkov, and Yu. V. Bokshits, *Inorg. Mater.*, **2012**, 48, 725-730.